

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MAURICE PINTA

Ingénieur E. N. S. C. P., Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SPECTRES
DE FLAMME
APPLICATIONS ANALYTIQUES

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 28 JANV 1953 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS, *Président*

F. CROZE }
J. WYART } *Examineurs*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde

VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-&-O.)

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH	T	Zoologie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	KASTLER	T	Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	EPHRUSI	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	BAUER	T	Chimie-Physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	RIVIÈRE	T	Géologie (P. C. B.).
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P. C. B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T	Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS	T	Evolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF		Optique appliquée.
PÉRES	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET	T	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN		Biologie animale (P. C. B.).
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHHORN		Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.).
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
AUBEL	T	Chimie biologique.	THELLIER		Physique du Globe.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	AUDUBERT		Electrochimie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	L'HÉRITIER		Génétique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	GRIVET	T	Radio Electricité.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	PONCIN		Mécanique des fluides.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	QUELET		Chimie (P. C. B.).
WYART	T	Minéralogie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	JUNG	T	Pétrographie.
MONNIER		Physiologie générale.	TRILLAT		Physique (P. C. B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	WIEMANN		Chimie (P. C. B.).
ROCARD	T	Physique.	LICHNEROWICZ		Mathématiques générales.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	JACQUINOT	T	Physique (P. C. B.).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
FAVARD	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du Globe.	AMIEL		Chimie (P. C. B.).
			HOCART		Minéralogie.
			MACHEBOEUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU		Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY		Biologie animale (P. C. B.).
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P. C. B.).
			GUINIER		Physique (P. C. B.).
			JOST		Biologie (P. C. B.).

Secrétaire Ch. MONIER

N° D'ORDRE

389

THÈSES

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

FACULTÉ DES SCIENCES

MAURICE PINTA

Présenté par M. A. S. C. P., Membre de l'Institut

Nom du candidat : PINTA.

Prénom : Maurice.

Date de la soutenance 28 janvier 1953.

Numéro d'ordre : 389.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SPECTRES
DE FLAMME
APPLICATIONS ANALYTIQUES

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

PINTA (Maurice). — Contribution à l'étude des spectres de flamme. Applications analytiques. — Villeneuve-Saint-Georges, Impr. l'Union Typographique, 1952, in-4°, 52 p. + 8 p. hors texte, 56 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1952. N° 389.

PINTA (Maurice). — Contribution à l'étude des spectres de flamme. Applications analytiques. — Villeneuve-Saint-Georges, Impr. l'Union Typographique, 1952, in-4°, 52 p. + 8 p. hors texte, 56 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1952. N° 389.

PINTA (Maurice). — Contribution à l'étude des spectres de flamme. Applications analytiques. — Villeneuve-Saint-Georges, Impr. l'Union Typographique, 1952, in-4°, 52 p. + 8 p. hors texte, 56 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1952. N° 389.

PINTA (Maurice). — Contribution à l'étude des spectres de flamme. Applications analytiques. — Villeneuve-Saint-Georges, Impr. l'Union Typographique, 1952, in-4°, 52 p. + 8 p. hors texte, 56 fig.

Th. Ing. Doc. Paris, 1952. N° 389.

THÈSES

PROPOSITIONS A L'ETUDE DES SPECTRES
DE FLAQUE

PAR M. L. L. L.

Présentée à la Faculté des Sciences de Paris

Présentée par

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SPECTRES
DE FLAQUE
APPLICATIONS ANALYTIQUES



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Présentée à la Faculté des Sciences de Paris

PAR M. L. L. L.
L. L. L. L.
L. L. L. L.

PROPOSITIONS A L'ETUDE DES SPECTRES

DE FLAQUE
APPLICATIONS ANALYTIQUES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SPECTRES DE FLAMME APPLICATIONS ANALYTIQUES

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. SERVIGNE.

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552418_0024

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SPECTRES DE FLAMME

APPLICATIONS ANALYTIQUES

par

MAURICE PINTA

SOMMAIRE

INTRODUCTION	5
PREMIÈRE PARTIE : SPECTROPHOTOMÉTRIE DE FLAMME.....	6
A. — La source	6
B. — L'appareil dispersif	9
C. — Récepteur photo-électrique	10
D. — Mesures des émissions spectrales.....	14
E. — Analyse par spectrophotométrie de flamme.....	15
DEUXIÈME PARTIE: SPECTRES DE FLAMME DES TERRES RARES.	22
A. — Etude qualitative des spectres.....	23
B. — Propriétés générales des spectres.....	27
C. — Dosage des terres rares par spectrophotométrie de flamme.....	29
TROISIÈME PARTIE : ANALYSE DES TERRES RARES FRACTIONNÉES SUR ÉCHANGEURS D'IONS. — AUTRES APPLICATIONS.	33
A. — Etude d'un fractionnement de 22,5 g de terres cériques.....	34
B. — Etude de fractionnements de 3 g de terres cériques.....	38
C. — Etude d'un fractionnement de terres yttriques.....	43
D. — Etude d'un fractionnement erbium-yttrium.....	45
Autres applications.....	48

INTRODUCTION

L'étude et la pratique des spectres de flamme apportent depuis quelques années une contribution importante aux méthodes physico-chimiques d'analyse; la spectrophotométrie, entrant ici dans le domaine de vastes applications en chimie quantitative, est en voie de supplanter toute autre méthode classique de dosage des cations alcalins et, sans doute, des alcalino-terreux. Le présent travail traite des problèmes généraux de spectrographie et spectrophotométrie des éléments excitables par les flammes. Parmi eux il est typique de trouver l'ensemble du groupe des terres rares, dont les propriétés spectrales nous ont paru spécialement intéressantes pour faire l'objet d'une étude particulière. C'est là un domaine assez peu étudié, et susceptible d'intéresser directement la chimie de ces éléments.

La première partie de ce travail comprendra un examen général des techniques de spectrographie et spectrophotométrie de flamme: étude de la source, du système dispersif, du dispositif de

mesure, les parties nouvelles de l'appareillage étant exposées en quelques détails. Les exigences du dosage en milieu complexe imposeront une mise en œuvre rationnelle de l'ensemble, et en particulier de la source d'excitation dont une étude rapide permettra de dégager des techniques suffisamment précises.

L'étude des spectres de flamme des terres rares fera l'objet d'une seconde partie; chacun des spectres y sera analysé en détail de λ 4 000 à 9 000 Å dans les conditions de résolution de notre appareil dispersif. Suivront enfin, dans une troisième partie, quelques applications au contrôle de fractionnements des groupes cériques et yttriques sur colonne d'échangeurs d'ions.

Si la variété des autres applications possibles est trop étendue pour que nous nous y arrêtons, nous résumerons cependant pour terminer quelques-uns des problèmes typiques que nous avons eus à résoudre au Laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

SPECTROPHOTOMÉTRIE DE FLAMME

Les buts étant ici autant d'ordre qualitatif que quantitatif, ce sont principalement les exigences du dosage physico-chimique qui nous ont guidés dans l'élaboration d'une méthode et la réalisation d'un appareillage aussi simple que possible.

A côté des réalisations existantes et déjà utilisées, nous visons à donner aux laboratoires modestement munis le moyen de constituer eux-mêmes, à partir de pièces commercialement répandues, un montage complet, aisément adapté aux différents problèmes de l'analyse en série.

La source est une flamme aéro-acétylénique, et la solution à étudier y est introduite, pulvérisée par l'air comburant. Le principe est ancien, puisque Bunsen [1] en 1858 cite les émissions de flamme de quelques éléments, et Gouy [2] imagine en 1879, pour alimenter une flamme au gaz d'éclairage, un dispositif de pulvérisation qui est repris plus tard par Lundegardh [3] dans ses importants travaux sur la spectrophotométrie de flamme.

Le système dispersif est un spectrographe pour le visible où l'on peut substituer au châssis photographique un châssis spécial portant le récepteur photoélectrique. Quoique chacun des éléments du montage soit de type classique, nous insisterons cependant sur quelques détails conférant à l'ensemble de l'appareillage son originalité. Cherchant à tirer un profit maximum des spectres de flamme, l'appareil de mesure a été étudié en vue d'une sensibilité aussi élevée que possible; son emploi, dans les travaux de recherches comme dans les dosages en série, impose une bonne maniabilité et une robustesse suffisante. Ce sont là les principaux caractères qui nous ont guidés.

A. — LA SOURCE

La flamme *aéro-acétylénique* est celle qui nous a donné le plus de satisfaction. Sa réalisation et son utilisation ne présentent pas de difficultés.

Sa température ($2\,300^{\circ}\text{C}$) lui confère une énergie thermique moyenne permettant la résolution de bon nombre de problèmes; une trentaine d'éléments y sont suffisamment excités. Ses fonds continus et ses bandes moléculaires propres dans le visible et le proche infra-rouge ($\lambda\,4\,000\text{--}9\,000\,\text{\AA}$) sont faibles et peu gênants.

Pour atteindre un potentiel d'excitation plus élevé, il faudrait envisager l'utilisation de sources plus chaudes (flammes oxypropanique, oxyacétylénique), mais plusieurs raisons justifient amplement leur élimination : leur réalisation est moins facile, et de plus elles présentent une instabilité fort gênante en analyse quantitative. Leurs fonds continus deviennent notables dans toute la région visible du spectre, et leurs températures ($3\,100^{\circ}\text{C}$ pour la flamme oxyacétylénique) n'augmentent pas suffisamment l'énergie thermique, comparativement à la flamme aéro-acétylénique, pour justifier un emploi par ailleurs trop pénible. Ces sources ont été étudiées et utilisées par Lundegardh [3], Ramage [4], Beckman [5] et Mitchell [6-7].

La source d'excitation comporte un système de pulvérisation de la solution par l'air comburant, surmonté d'un dispositif simple servant à homogénéiser le brouillard air-solution avant son admission dans le brûleur. Les débits de gaz sont fonction des dimensions de l'appareillage, elles-mêmes imposées par la composition de la flamme. Pour tirer le parti maximum de la brillance de la source, il faut considérer les facteurs dont la détermination a un rôle prépondérant : grandeur de la flamme, concentration des éléments dans celle-ci, vitesse des gaz, homogénéité des trois composantes solution-air-acétylène. On doit encore se préoccuper de la quantité de solution consommée; ici les marges peuvent être assez larges. Tantôt l'on a de grands volumes de solution ($100\,\text{cm}^3$) à injecter au mieux dans la flamme (solutions diluées), tantôt de faibles quantités de solutions (quelques centimètres cubes) sont seules

disponibles pour de nombreux essais. Pour satisfaire ces exigences contradictoires, nous avons mis au point un pulvérisateur spécial à débit réglable et de manipulation simple et rapide.

La pulvérisation nécessite une certaine pression d'air dont l'augmentation favorise la finesse du brouillard; la pression d'air à l'intérieur du pulvérisateur est de l'ordre de 30 à 40 cm de mercure, le débit est réglé par l'orifice de sortie.

Pour assurer une bonne homogénéité du mélange brouillard-acétylène qui se réalise à l'intérieur du brûleur, il faut imposer au gaz combustible une certaine vitesse. Celle-ci, ainsi que la composition du mélange gazeux, exige un débit d'acétylène sous une certaine pression d'utilisation de l'ordre de 40 cm d'eau (au-dessus de la pression atmosphérique); le gaz débouche dans le brûleur par un orifice calibré et centré.

a) Pulvérisateur

Il comprend : une partie fixe, le corps de pulvérisateur *C* (fig. 1) et une partie amovible, l'injecteur *I* venant se visser dans le corps de pulvérisateur.

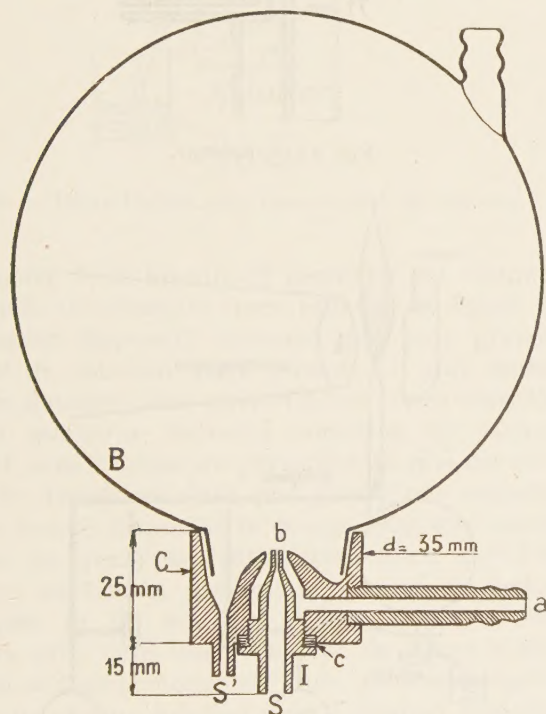


FIG. 1. — Pulvérisateur.

teur *I* venant se visser dans le corps de pulvérisateur. Dans la partie supérieure s'adapte le ballon *B* où s'opère l'homogénéité du mélange air-solution par sélection des plus fines gouttelettes de solution qui seront seules entraînées dans le

brûleur; les plus grosses se condensent sur la paroi du ballon et sont éliminées.

Fonctionnement.

La solution arrive au pulvérisateur par la tubulure *S* de l'injecteur. L'air parvient au corps de pulvérisateur par la tubulure *a* et sort concentriquement à l'ajutage d'injection de la solution, provoquant ainsi la pulvérisation du liquide. Les plus grosses gouttelettes, après condensation sur les parois internes du ballon *B*, s'écoulent du corps de pulvérisateur par la tubulure *S'*. Cette fraction de liquide peut être évacuée définitivement ou récupérée dans le cristalliseur contenant la solution initiale.

Disposition particulière au montage.

La disposition relative des orifices *b* d'air et de solution intervient dans le bon fonctionnement de la pulvérisation. En abaissant légèrement l'orifice solution par rapport à l'orifice air resté fixe, on a un moyen facile d'augmenter notablement la dépression à l'intérieur de l'injecteur et par suite la pulvérisation. Il suffit de dévisser l'injecteur *I* du corps de pulvérisateur et d'interposer des cales d'épaisseur *c* (0,1 mm); cette transformation ne modifie d'ailleurs pratiquement pas la pression d'air. Ce procédé permet d'augmenter proportionnellement la quantité de solution à introduire dans la flamme; la sensibilité pourra s'en trouver jusqu'à trois fois plus élevée. Ce dispositif s'est révélé particulièrement utile dans l'étude de solutions à forte viscosité. Les pulvérisateurs classiques, utilisés pour les solutions aqueuses peuvent être inefficaces dans le cas de solutions visqueuses : dépression insuffisante à l'intérieur de l'injecteur. L'emploi d'un pulvérisateur de type différent s'impose. Le présent dispositif supprime ces difficultés par une modification simple de l'injecteur.

Caractéristiques.

Les deux parties ont été réalisées entièrement en laiton, mais pour éviter la corrosion par les solutions, il serait préférable de constituer en platine l'extrémité supérieure de l'injecteur dont l'orifice est aussi fin que possible (3/10 mm) puisqu'il conditionne pour une part la finesse des gouttelettes de la solution pulvérisée. La longueur et le diamètre intérieur de l'injecteur sont minima pour réduire la quantité utile de solution étudiée. L'orifice de sortie de l'air est également fin : la section utile, compte tenu de la section de l'extrémité supérieure de l'injecteur, est en effet de 0,4 mm². Les autres dimensions sont celles indiquées sur le schéma figure 1.

b) Ballon d'homogénéité

C'est un ballon de 1,5 litre, en verre *Pyrex*, dont le col rodé s'ajuste dans le corps de pulvérisateur également rodé. Le brouillard sélectionné est dirigé par la tubulure latérale et verticale *T* (fig. 2) dans

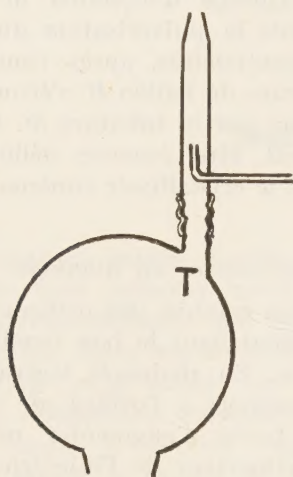


FIG. 2. — Ballon d'homogénéité et brûleur.

le brûleur, placé immédiatement au-dessus et relié par un tube de caoutchouc. Une bonne stabilité de la flamme sera obtenue si le brouillard sélectionné ne rencontre aucun obstacle nouveau susceptible de provoquer des condensations perturbatrices.

c) Brûleur

De sa forme particulière dépendra l'homogénéité du mélange acétylène-brouillard, et par suite la combustion régulière de la flamme.

Le brouillard air-solution y arrive verticalement à la base pour conserver ce trajet vertical jusqu'à la sortie du brûleur.

L'acétylène y arrive par la tubulure *a* (fig. 3), bien centrée dans la partie inférieure du brûleur (diamètre 0,4 mm). Un renflement intérieur *ef* (longueur : 36 mm, diamètre : 9,5 mm), assure l'homogénéité du mélange. Les autres cotes sont notées sur le schéma.

d) Réalisation d'ensemble

Les différents organes de la source, photographiée à la figure 12 (p. 14), sont agencés conformément au schéma de la figure 4. L'air est obtenu à partir d'une bouteille de gaz comprimé ou d'un compresseur; il est d'abord détendu à une pression de 3,5 kg par cm^2 , traverse un *détendeur-régulateur*

à grande membrane (150 cm^2) permettant un réglage stable et précis du débit à la pression d'uti-

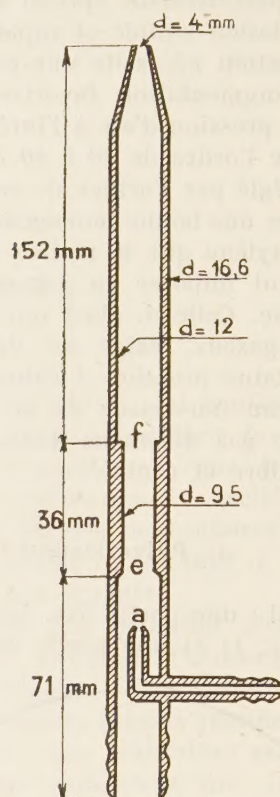


FIG. 3. — Brûleur.

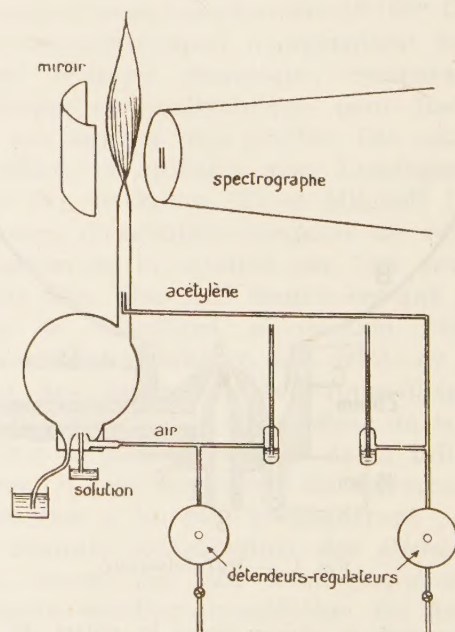


FIG. 4. — Schéma de montage d'alimentation de la flamme.

lisation (30 à 40 cm de mercure), et un manomètre en permet le contrôle permanent. Le circuit

d'acétylène est analogue. On utilise une bouteille d'acétylène dissous dans l'acétone, et réglée à la sortie à une pression de $0,8 \text{ kg par cm}^2$. Un détendeur-régulateur de même type assure le réglage à la pression voulue (30 à 50 cm d'eau) contrôlée par un manomètre à eau.

La solution à étudier est placée dans un petit cristalliseur de 15 cm^3 dans lequel plonge directement l'extrémité inférieure de l'injecteur.

Les deux modes d'utilisation de l'appareil sont représentés aux figures 5 et 6. Dans la disposition

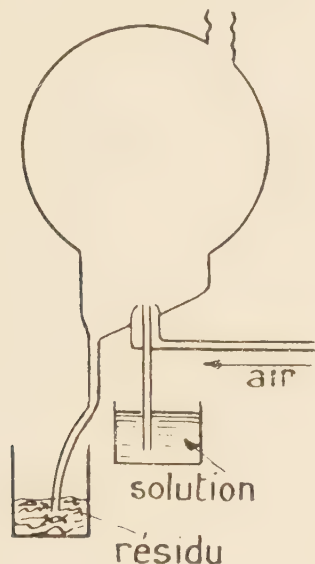


FIG. 5. — Pulvérisation sans récupération de solution.

de la figure 5, le brouillard condensé est éliminé, alors qu'il est récupéré dans celle de la figure 6. Le premier dispositif nécessite une plus grande quantité de solution mais permet un plus grand débit de dosages; une pulvérisation d'eau distillée pendant quelques secondes constitue un lavage suffisant sans crainte de perturber la mesure suivante; le dosage ne dure pas plus d'une minute. Dans le second dispositif le dosage peut être mené à partir de quelques centimètres cubes, quantité d'ailleurs suffisante, permettant des poses photographiques de 30 minutes et plus, comme cela peut être utile dans une recherche de traces d'élément. Un lavage prolongé est alors nécessaire après passage de chaque solution pour l'éliminer complètement du pulvérisateur et du ballon d'homogénéité.

e) Utilisation de la flamme comme source d'excitation en spectrographie

L'énergie thermique des flammes étant peu élevée, il y a lieu, spectrographiquement, d'utiliser au

mieux l'énergie émise. L'optique de projection de la source, sur la fente du système dispersif a été simplifiée au maximum, et le meilleur rendement est obtenu en plaçant la fente spectrographique à quelques centimètres de la flamme sans interposition de la lentille de projection. Derrière la flamme est placé un miroir cylindro-elliptique dont les foyers sont respectivement au centre de la flamme et sur la fente d'entrée du spectrographe, en F' et F , figure 7; la flamme s'inscrit dans l'angle solide $a'Fb'$. La distance FF' des foyers

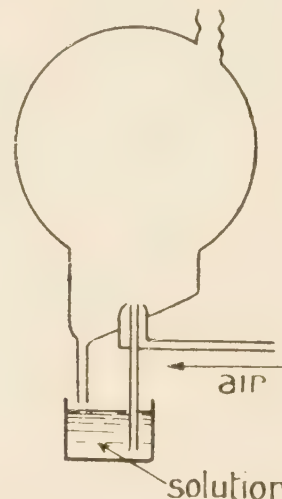


FIG. 6. — Pulvérisation avec récupération de solution.

du miroir est donc imposée par l'ouverture du spectrographe. Ce montage, l'expérience le confirme, permet une mesure de brillance monochromatique

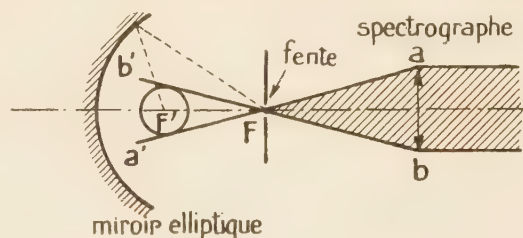


FIG. 7. — Montage optique de la source.

de la source avec le *maximum de sensibilité*. La photographie de la figure 15 (p. 14) montre la position de la source devant le spectrographe.

B. — L'APPAREIL DISPERSIF

Les qualités exigées de l'appareil devront porter sur la luminosité, la dispersion, la résolution, et cela pour une région spectrale s'étendant dans le visible et le proche infra-rouge jusque vers $9\,000 \text{ Å}$.

Ces propriétés peuvent apparaître quelque peu contradictoires; un travail particulier, ne visant qu'une région limitée du spectre, gagnerait à être mené sur un appareil mieux approprié. Notre but sera principalement l'étude d'une *méthode physico-chimique générale*. S'il n'est pratiquement question que du *visible* et du *proche infra-rouge*, nous n'avons pas systématiquement rejeté la région *ultra-violette*; des auteurs l'ont étudié en détail, (Lundegardh [3], de Watteville [8]). La région 4 000-9 000 Å, moins étudiée, nous a cependant paru spécialement intéressante : c'est la région d'émissions importantes des métaux alcalins, des éléments des terres rares..., et l'on sait les difficultés du contrôle de ces éléments.

Parmi les spectrographes pour le visible, suffisamment dispersif et présentant une luminosité moyenne, nous avons choisi le spectrographe de la *Société Générale d'Optique* : Type A, ses caractéristiques sont les suivantes : *ouverture F/8*, — *deux prismes de flint très denses*, — *étendue du spectre* : de 4 000 à 9 000 Å sur une longueur de 10 cm, — *dispersion* : 13 Å par mm à 4 000 Å, 27 Å par mm à 4 800 Å, 66 Å par mm à 6 500 Å, 100 Å par mm à 8 000 Å.

La faible dispersion dans l'infra-rouge sera un handicap certain et une optique mieux adaptée faciliterait certainement les études dans cette région.

La possibilité photographique justifie le choix d'un spectrographe à un monochromateur; un gain appréciable de luminosité confirme cet avantage.

C. — RÉCEPTEUR PHOTO-ÉLECTRIQUE

Les perfectionnements apportés dans les techniques des cellules photo-électriques permettent d'envisager maintenant leur emploi dans la mesure directe de radiations monochromatiques, et la spectrophotométrie d'émission peut ainsi devenir une méthode d'analyse quantitative. Le Laboratoire de Recherches Physico-Chimiques de l'Institut National Agronomique n'a pas été sans apporter sa contribution dans l'emploi des cellules photo-électriques en spectrographie. Le récepteur dont il va être question a été conçu à plusieurs fins : outre son emploi comme récepteur photométrique ou colorimétrique, il pourra être facilement monté en opacimètre, et il en sera d'ailleurs question plus loin. Si la méthode photo-cellulaire peut devenir inefficace pour mesurer des émissions trop faibles, la plaque photographique pourra par contre les enregistrer avec un noircissement suffisant. Une mesure de la densité du noircissement

donnera d'utiles renseignements analytiques. Nous aurons souvent l'occasion d'en faire usage, et c'est dans cet esprit que nous avons envisagé le montage du récepteur en opacimètre; les détails de l'appareil seront donnés en fin de chapitre.

La photométrie directe d'émission de flamme requiert pour sa pleine efficacité un récepteur à haute sensibilité. Nous avons cherché à construire un tel récepteur sur le principe des amplificateurs en courant continu.

Les exigences sont ici :

1° Sensibilité maximum dans la région 4 000-9 000 Å.

2° Proportionnalité entre l'énergie spectrale et le courant photo-cellulaire résultant, et cela pour des émissions d'intensités très différentes : s'étendant de 1 à 1 000.

3° Stabilité suffisante du courant amplifié (supérieure à 1 pour cent).

4° Fidélité dans les indications quantitatives.

Le récepteur est basé sur l'emploi d'une cellule émissive dont les photo-courants sont amplifiés (en continu) à l'aide d'un tube électrométrique double. Sans vouloir donner ici toute la théorie de tels appareils ainsi que leur réalisation pratique, récemment décrite par Terrien [9], nous insisterons cependant sur les quelques aménagements qui nous ont permis de satisfaire au mieux aux propriétés qui viennent d'être énumérées.

Les cellules utilisées sont les cellules photo-émissoires à vide, type *Boutry-Gillod*; elles présentent une faible tension de saturation, une grande surface anodique et donnent des réponses rigoureusement proportionnelles au flux reçu. Ces cellules ont fait l'objet des publications de Terrien [10] et Gillod [11]. Le tube électrométrique est un tube Mazda « E₂ », comprenant un filament émissif central et deux éléments grilles-anodes disposés symétriquement (Laffineur et Petel [12]).

a) Schéma de montage

Les pièces principales : cellule — tube amplificateur — galvanomètre, sont assemblées comme indiqué sur la figure 8.

Si l'on désigne par i le courant photocellulaire, I le courant amplifié, K le facteur d'amplification, on peut écrire :

$$I = K.i$$

La cathode est au potentiel v (c'est aussi le potentiel de la grille G_2 de mesure dans l'électromètre); soit R la valeur de la résistance de charge de cette grille. On a :

$$v = R.i$$

constante de temps $t = R.C$, t étant le temps en secondes nécessaire à l'établissement du potentiel de la grille G_2 après réception du flux lumineux sur la cellule. La mesure galvanométrique ne sera donc correcte qu'après ce délai. On réduira la valeur de t à une seconde en prenant $R = 10^{11}$ ohms.

La bonne marche de l'appareil sera principalement fonction des précautions de montage du circuit comprenant la cathode de la cellule, la grille G_2 et la résistance R . Nous insisterons plus loin sur cette partie de l'amplificateur.

En ce qui concerne la disposition des autres circuits : circuit de chauffage du filament cathodique de l'électromètre, — circuits de polarisation des grilles, — circuit anodique, ils seront soumis aux soins classiques de montage.

b) Cellule

La conception particulière des cellules B.G. leur confère un certain nombre de qualités conformes à nos exigences. La tension de saturation anodique est rapidement atteinte (quelques volts) car l'anode collectrice présente une surface relativement grande par rapport à la cathode émissive. Il en résulte une *bonne stabilité* dans les mesures, une *proportionnalité* entre le flux reçu et le courant photo-électrique, pour un intervalle de flux s'étendant de 1 à 1000. La cellule n'est cependant pas exempte de *courant d'obscurité* par la résistance d'isolement entre électrodes, ni des effets thermoioniques dans la cellule; ce courant reste de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12} ampère pour les cellules au césium (vers 15°C). Des variations accidentelles de température peuvent influencer dans une certaine mesure sur les émissions électroniques de la cathode. Ce sera là une cause de fluctuations dans les mesures. De toutes façons, il y aura lieu de tenir compte du courant d'obscurité. Un dispositif dans le montage électrométrique en permet la compensation.

Quant à la *sensibilité spectrale*, nous utilisons deux types de cellules : la cellule à cathode de césium sur argent oxydé, sensible entre 6 000 et 10 000 Å, avec maximum de sensibilité vers 8 000 Å; et la cellule au césium sur antimoine, sensible de 4 000 à 6 000 Å avec maximum de sensibilité vers 5 000 Å. La sensibilité énergétique de ces cellules est en moyenne de 30 μA par lumen.

c) Tube électromètre

Dans ce tube amplificateur, autour d'un même organe émetteur d'électrons, sont disposés deux éléments géométriquement semblables, compre-

nant chacun : grille accélératrice, — grille de contrôle, — anode. L'une des grilles de contrôle est fortement isolée par rapport à la masse (10^{14} à 10^{16} ohms) car elle doit être connectée à la cathode de la cellule et à la résistance R . En ajustant la tension de polarisation de la grille symétrique, on compense facilement les courants d'obscurité et de fuite.

En fait, il est impossible de réaliser dans un même tube deux éléments géométriquement symétriques, qui permettraient d'obtenir des caractéristiques $\left(\frac{\Delta I}{\Delta V_g}\right)$ graphiquement superposables pour

les deux éléments. Toutefois on peut trouver un point de fonctionnement pour lequel on obtient l'égalité de pente des deux caractéristiques, ce qui détermine les conditions d'utilisation les plus rationnelles. A cet effet, les caractéristiques sont tracées sur un même graphique. On cherche dans la région sensiblement rectiligne des courbes (fig. 9),

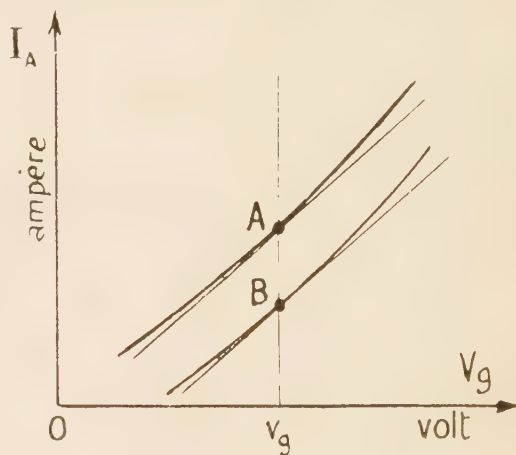


FIG. 9. — Courbes caractéristiques de l'électromètre.

des points A et B correspondant à un même potentiel grille V_g , et pour lesquels les tangentes ont des pentes les plus voisines possibles. La détermination de la pente servira par ailleurs à l'évaluation du facteur d'amplification.

Dans le circuit de la grille connectée à la cathode, cette tension est obtenue à partir d'une batterie de piles sèches. La tension de polarisation de la grille symétrique sera variable autour de la valeur V_g pour effectuer le réglage du zéro galvanométrique.

Le tube utilisé ici est l'électromètre double Mazda « E₂ » dont les propriétés sont les suivantes :

— résistance d'isolement de la grille de mesure : $2,3.10^{14}$ ohms;

— pente : $p = 25 \mu\text{A}$ par volt, pour une tension grille de — 3 volts.

d) Propriétés générales du récepteur

Adoptant la plus haute valeur possible pour la résistance de charge de grille R , soit 10^{11} ohms, il en résulte un facteur d'amplification :

$$K = p \cdot R$$

(p , pente des caractéristiques = $25 \cdot 10^{-6}$ ampère par volt)

$$K = 25 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{11} = 25 \cdot 10^5$$

La sensibilité peut être exprimée en intensité du courant photo-cellulaire i (en ampère) par millimètre de déviation δ du spot galvanométrique, soit donc :

$$S = \frac{i}{\delta}$$

La sensibilité propre du galvanomètre est : $S_g = \frac{I}{\delta}$ et comme : $I = K \cdot i$, la sensibilité du récepteur est donc :

$$S = \frac{i}{\delta} = \frac{I}{K \cdot \delta} = \frac{S_g}{K}$$

La sensibilité du galvanomètre employé est de 10^{-9} ampère par mm de déviation.

La sensibilité du récepteur est :

$$S = \frac{10^{-9}}{K} = \frac{10^{-9}}{25 \cdot 10^5}$$

$$S = 4 \cdot 10^{-16} \text{ ampère par mm.}$$

Ce sont là les possibilités maxima; elles correspondent à un flux lumineux :

$$f = \frac{S}{S'}$$

S' : sensibilité de la photocellule = $20 \cdot 10^{-6}$ ampère par lumen, soit donc :

$$f = \frac{4 \cdot 10^{-16}}{20 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ lumen.}$$

Cette valeur est celle du plus petit flux pratiquement décelable; en fait, la mesure porte sur des élongations de spot de l'ordre de 100 mm, soit alors un flux correspondant :

$$f = 2 \cdot 10^{-9} \text{ lumen,}$$

soit encore en valeur énergétique :

$$\frac{2 \cdot 10^{-9}}{621} = 0,3 \cdot 10^{-11} \text{ watt.}$$

Cette sensibilité maximum, et les raisons en ont été développées, permet déjà une étude fine de

nombreuses émissions de flamme, avec une précision de 1 pour cent. Il pourra fréquemment arriver que l'on utilise une sensibilité moindre.

Remarque : Fluctuations — dérives.

Les fluctuations ont plusieurs origines possibles; elles peuvent être dues à la variation du courant d'obscurité (nécessité de travailler avec une cellule isolée de toutes radiations parasites visibles ou infra-rouges). Certaines sont systématiques : agitation brownienne des électrons, effet grenaille sur le courant d'obscurité. D'autres enfin sont d'origine électrique et électromagnétique et ne seront supprimées qu'avec l'emploi d'un blindage métallique efficace autour de la cellule et de l'électromètre. Le calcul et l'expérience montrent que, sur un galvanomètre d'une période de 3 secondes, l'amplitude moyenne de ces fluctuations reste dans les limites d'erreurs admises (variation du spot galvanométrique inférieure au millimètre). L'état de grande propreté des surfaces des ampoules, cellule et électromètre, a son rôle important puisqu'il y a là des causes de fuite. Quant à la stabilité des autres éléments du montage : batteries, piles, accumulateurs, résistances, elle doit être non moins rigoureuse.

e) Réalisation pratique

La meilleure efficacité a été obtenue en groupant dans un blindage d'aluminium, étanche à l'humidité : la cellule, l'électromètre et la résistance

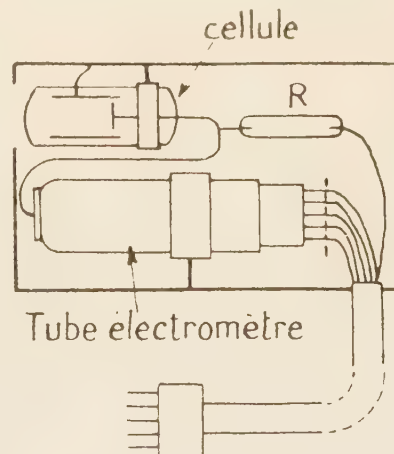


FIG. 10. — Montage pratique : cellule-électromètre.

de charge de grille (fig. 10). Tout cet ensemble est déplacé le long du spectre.

La cellule, démunie de son culot en bakélite, est fixée par un collier de laiton à la paroi du

carter; l'anode est à la masse. Les connexions reliant la cathode, la grille et la résistance R sont aussi courtes que possible pour n'avoir pas à être maintenues par des isolants (ceci dans le même souci d'éviter des fuites à la masse par des isolants imparfaits).

Enfin le tube électromètre est monté dans le blindage sur support à brochage *octal*. Les connexions soudées aux broches ainsi que le fil relié à la résistance R , sont groupés dans une gaine de caoutchouc et aboutissent à une fiche *octal* (fig. 10) destinée à être branchée au compartiment *Alimentation*. Les trois pièces, *cellule*, *résistance*, *électromètre*, sont dans le plus haut état de *propreté*, exemptes de toutes traces de poussières, de graisse et d'humidité. Ce compartiment est amovible et parfaitement étanche. Il en existe un pour chaque type de cellule.

Le compartiment *Alimentation* groupe tout le reste du montage : circuit de chauffage du filament de l'électromètre, sous une tension d'environ 2 volts, obtenue à partir d'une batterie d'accumulateurs de 4 volts à haute capacité; alimentation en tension de la grille accélératrice (6 volts) obtenue à partir de piles sèches; alimentation en tension (— 3 volts) de la grille de mesure à fort isolement; alimentation suivant une tension réglable de la seconde grille de contrôle, un réglage précis du zéro galvanométrique étant obtenu à partir du système de résistances R_1, R_2, R_3, R_4 , en décade (voir schéma général, fig. 8); alimentation enfin en tension du circuit anodique : le point milieu du shunt anodique est à la tension + 9 volts.

f) Le galvanomètre

C'est un appareil de table à spot lumineux (type A.O.I.P. G 206) sensibilité : 10^{-9} ampère par mm de déviation, — période : 3 secondes — il est branché convenablement entre les anodes de l'électromètre, sa résistance critique : 28 000 ohms détermine la valeur du shunt anodique. Il comporte un réducteur de sensibilité permettant l'utilisation du photomètre à des sensibilités 10 et 100 fois plus faibles. Une réduction de sensibilité pourrait également être obtenue en remplaçant la forte résistance de charge de la grille de mesure par une autre 10 ou 100 fois plus faible; ce serait là une complication de montage. La stabilité de l'amplificateur exige d'excellents contacts qui ne sont pratiquement obtenus qu'avec des connexions soudées et inamovibles. L'ensemble du récepteur est photographié sur la figure 13.

D. — MESURE DES ÉMISSIONS SPECTRALES

Nous envisageons ici l'utilisation du récepteur photo-électrique d'une part en *appareil de mesure directe des émissions de flamme*, par déplacement du compartiment *Cellule* le long du spectre, d'autre part en *opacimètre* dans la mesure des densités de noircissements photographiques.

Récepteur spectrophotométrique direct

Le châssis photographique du spectrographe fait place à un châssis spécial comprenant un chariot mobile, muni d'une fente réglable exactement située dans le plan du spectre. Dans ce chariot vient se loger le compartiment *Cellule* du récepteur (fig. 14). Le déplacement est assuré par une vis micrométrique, et repéré par un tambour gradué. Pour une meilleure réception du flux lumineux par la cathode de la cellule, qui subit un simple mouvement de translation dans le plan de focalisation du spectre, cette cellule est orientée convenablement sur l'axe optique comme le montre le schéma de la figure 11. La précision du repérage

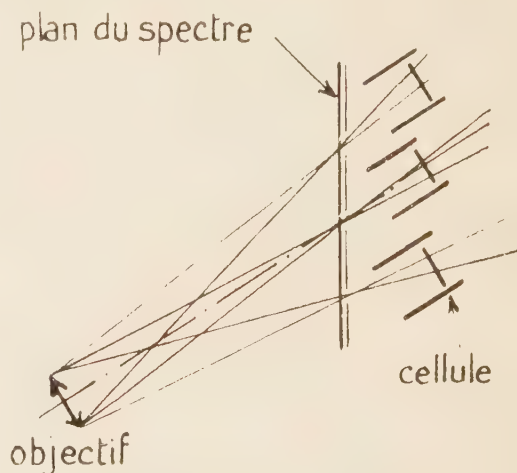


FIG. 11. — Spectrophotomètre à flamme.

des radiations est celle du mouvement micrométrique soit $1/50$ de mm. L'agencement complet du montage spectrophotométrique est photographié figure 15. La photométrie des émissions de flamme revêt alors toute sa simplicité, puisqu'une mesure n'exige que *quelques secondes*. Elle est faite avec une précision moyenne de 0,5 pour cent, à la sensibilité maximum. Cette sensibilité est fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectrographe.

En effet, à une excitation donnée correspond une émission spectrale dont l'intensité est propor-

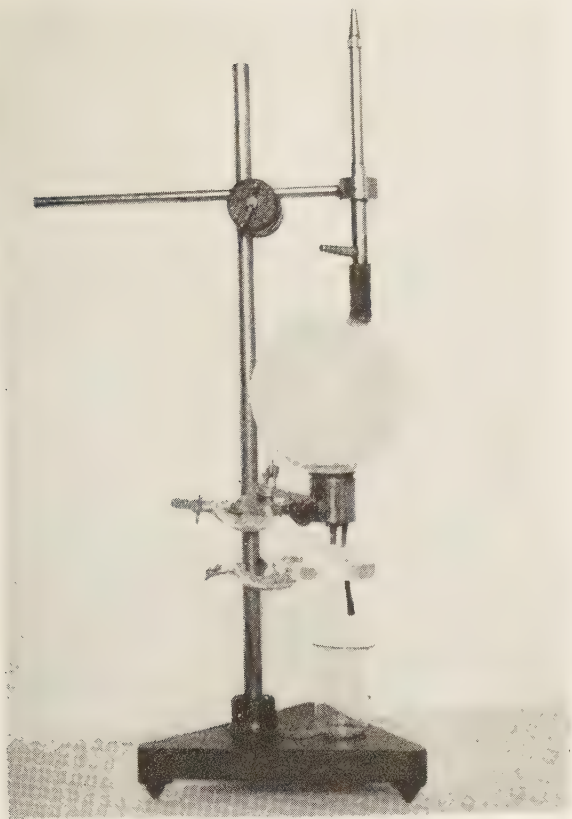


FIG. 12. — La source.

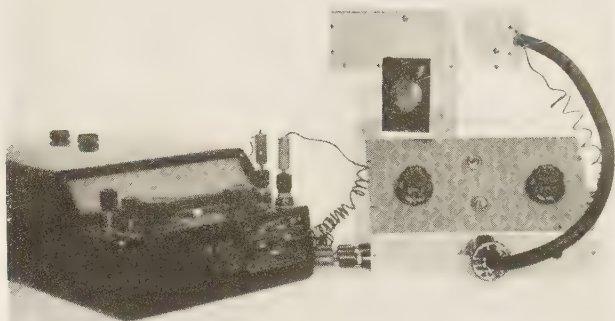


FIG. 13. — Récepteur photo-cellulaire.

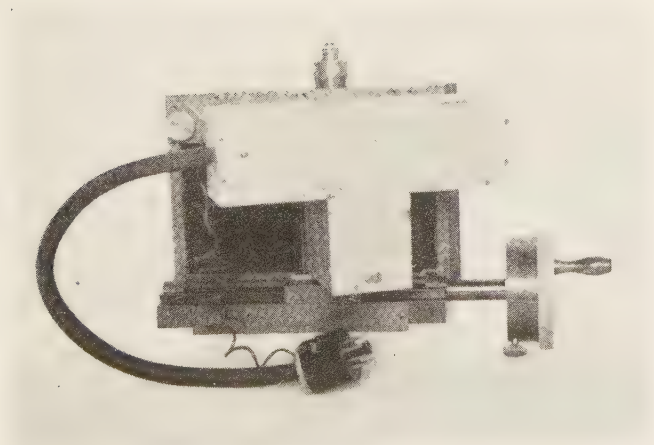


FIG. 14. — Compartiment « cellule » dans son châssis.

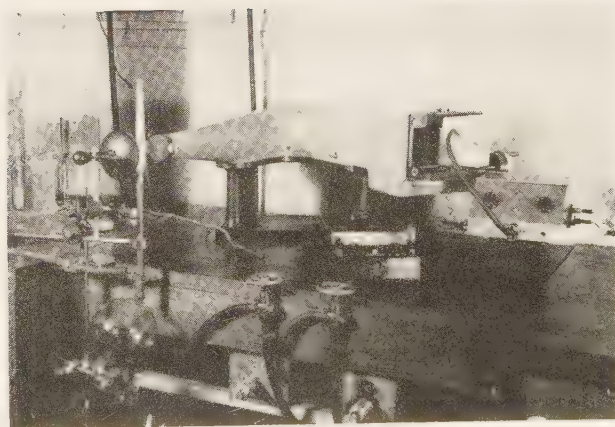


FIG. 15 — Spectrophotomètre à flamme.

tionnelle à la largeur de la fente d'entrée. Il sera parfois intéressant de travailler avec une fente pouvant atteindre 0,1 à 0,2 mm, car les émissions de flamme sont suffisamment isolées pour le permettre. La largeur de la fente de sortie a_2 résulte de l'optique du spectrographe et est liée à la largeur de la fente d'entrée a_1 par la formule :

$$a_2 = \frac{f_2}{f_1} \left(1,2 a_1 + 0,3 \frac{\lambda f_1}{h_1} \right)$$

où : f_1 et f_2 sont les distances focales des objectifs de collimateur et de chambre, h_1 la largeur du faisceau.

Les exigences de la spécificité des mesures (séparation dans certains cas de deux raies voisines) peuvent imposer, par contre, une valeur maximum pour a_2 . Dans ce cas, on détermine la largeur de a_1 en fonction de celle de a_2 , en utilisant la formule ci-dessus.

Cette remarque vient d'ailleurs limiter l'emploi du récepteur photo-électrique en spectrophotométrie de flamme. La mesure photo-électrique directe aura sa principale utilité dans le dosage des éléments; ce seront alors seulement les principales émissions (raies ou bandes) qui seront utilisées. Une étude spectrale plus approfondie, intéressant le plus grand nombre possible d'émissions, nécessitant donc un meilleur pouvoir de résolution (réduction de la fente d'entrée), requerra l'usage de la plaque photographique; le récepteur photo-électrique, monté alors en opacimètre, servira à la mesure de la densité des émissions photographiées. Ce montage va être rapidement exposé.

Opacimètre

Il est schématiquement représenté sur la figure 16; l'image agrandie du spectre A est projetée



FIG. 16. — Opacimètre : schéma de principe.

dans le plan de la fente du chariot porte-cellule en A'. Le déplacement du chariot permet d'amener la fente sur l'image de la raie puis sur celle du fond spectral.

Le mouvement micrométrique du porte-cellule permet un enregistrement spectral précis. La

plaque photographique est dans un châssis particulier qui peut être déplacé dans un plan par un double mouvement à crémaillère. Le repérage visuel de la région du spectre A à photométrer

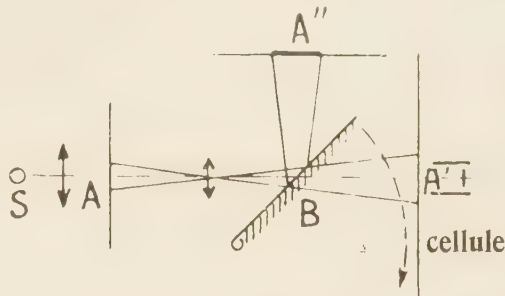


FIG. 17. — Opacimètre : dispositif de repérage visuel.

s'obtient par projection de A'' sur un verre dépoli gradué (fig. 17) au moyen d'un miroir B incliné à 45° sur l'axe, et escamotable.

E. — ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE DE FLAMME

La spectrophotométrie de flamme, pour être utilisée efficacement en analyse quantitative, appelle maintenant quelques remarques. Une méthode physique d'analyse suppose un minimum de traitement chimique préalable; ce sera ici la mise en solution du produit à étudier, et l'élément à doser s'y trouve en milieu complexe, ne supposant en général aucune séparation. La mesure est faite comparativement à une série d'étalons.

C'est à une multiplicité de problèmes que s'attaque donc la spectrophotométrie de flamme. Alors que cette variété des milieux exige chaque fois, de la chimie classique, la mise en œuvre d'une méthode spéciale, ici seules quelques règles générales simples permettront une adaptation facile aux nombreux cas particuliers. L'étude expérimentale que nous exposerons rapidement met en évidence le rôle d'un certain nombre de facteurs physiques et physico-chimiques de nature à altérer le dosage. Les précautions à prendre deviendront évidentes.

Le problème complexe de l'excitation proprement dite a également été étudié au Laboratoire; il en résulte qu'il faut compter parfois avec des interactions gênantes entre certains éléments.

a) Alimentation de la flamme

Plusieurs facteurs influent sur la production du brouillard; ce sont : la pression d'air à l'intérieur du pulvérisateur; la nature du solvant; la concen-

tration et la densité de la solution; la composition de la solution; la viscosité; la tension superficielle; la hauteur du niveau de solution; la température de la solution; la nature de la solution. Les résultats de ces perturbations éventuelles ont souvent été notés; Perks, Johnson, Lykker [13] dressent un tableau des erreurs rencontrées dans le dosage des alcalins; Hasler [14] analyse certains facteurs altérant l'excitation des cations en milieu complexe; Elliott [15], Sobolev, Mezhericher et Rodin [16] ont mis en valeur la variation de l'intensité des émissions de flamme en fonction du milieu.

Nous étudierons ici séparément les effets de chacune des variables éventuelles liées à l'alimentation de la flamme.

1° Pression d'air à l'intérieur du pulvérisateur.

A une pression d'air donnée correspond une dépression à l'intérieur de la tubulure « solution » du pulvérisateur. La courbe de la figure 18 traduit

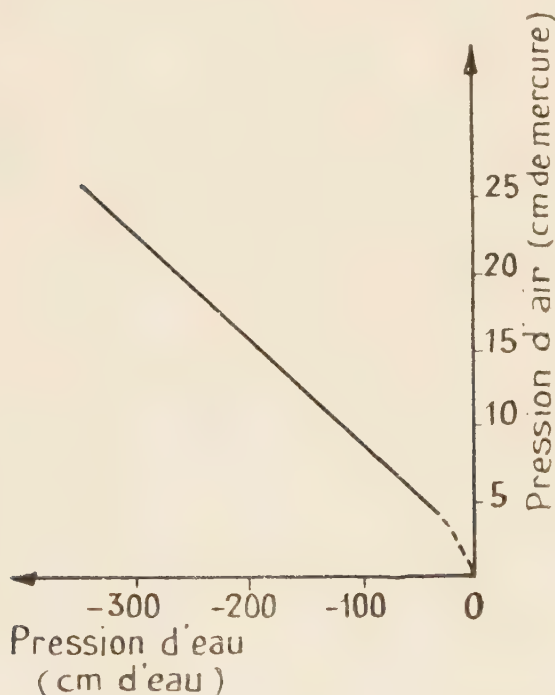


FIG. 18. — Influence de la pression d'air sur la pulvérisation.

la variation de cette dépression pour des pressions d'air croissantes. A partir d'une pression d'air de quelques centimètres de mercure, on peut constater que la variation est linéaire. Le débit de pulvérisation varie de la même façon.

2° Nature du solvant.

Pour une pression d'air constante, les propriétés physiques du solvant (eau distillée, alcool, acétone...

ou tous mélanges possibles) sont encore de nature à modifier grandement le débit de la pulvérisation, celle-ci étant étroitement liée à la densité, la viscosité, la tension superficielle des liquides. La comparaison d'une solution doit en conséquence être faite relativement à des étalons constitués avec le même solvant.

3° Concentration et densité de la solution.

La seule variable est ici la concentration de la solution en un élément donné. Prenons par exemple des solutions sodiques dont les concentrations varient de 0 à 25 000 μg par cm^3 . La courbe de la figure 19 traduit le résultat expérimental : légère

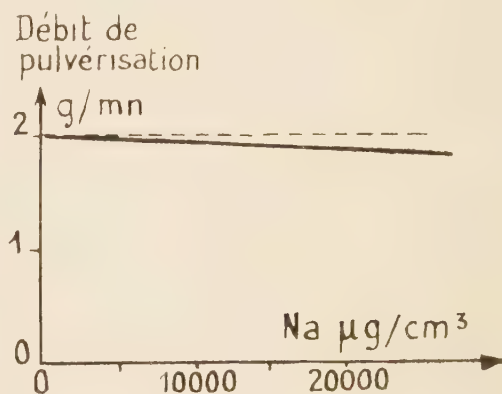


FIG. 19. — Influence de la concentration de la solution sur la pulvérisation.

réduction du débit, soit 1,5 pour cent pour une solution à 10 000 μg par cm^3 , et 3 pour cent à 20 000 μg par cm^3 . Une semblable variation en résultera dans la concentration de la flamme. Dans ces conditions, la densité des solutions varie linéairement de 1 (pour l'eau distillée pure) à 1,02 pour la solution à 25 000 μg par cm^3 . Avec des solutions calciques les variations du débit de la pulvérisation sont pratiquement négligeables lorsque la concentration en calcium passe de 0 à 10 000 μg par cm^3 .

4° Composition de la solution.

Il s'agit ici de l'influence possible des éléments étrangers simultanément présents. Citons par exemple le cas du dosage de traces de potassium dans un sel de sodium. La présence de ce dernier peut contribuer à réduire le débit de pulvérisation par modification des propriétés physiques de la solution. On en tiendra compte dans la constitution des solutions étalons.

5° Viscosité. Tension superficielle.

Ce sont deux variables susceptibles d'intervenir directement dans le mécanisme de la pulvérisation.

Leurs effets sont liés à la pression d'air à l'intérieur du pulvérisateur.

L'influence de la viscosité a été étudiée à partir de solutions de sucre, titrant 0 à 40 pour cent de sucre. La viscosité de ces solutions varie largement

La courbe A correspond à une pression d'air de 18 cm de mercure, et la courbe B à une pression de 10 cm de mercure. Ces courbes montrent bien l'utilité d'un contrôle de viscosité dans des dosages de solutions complexes, principalement dans le cas où interviendrait un milieu organique; une faible variation de viscosité peut entraîner un changement notable dans le débit de pulvérisation.

Pour une étude rapide de la tension superficielle, nous avons mis en jeu des solutions d'alcool butylique dans l'eau (titrant en alcool, 0, 1, 2, 3, 4, 5 pour cent). L'abaissement de la tension superficielle, dû à la présence d'alcool butylique, tend à réduire le débit de pulvérisation. Les résultats expérimentaux sont représentés par les courbes de la figure 21 : à la pression d'air de 18 cm de mercure (courbe A), la variation est particulièrement sensible, alors qu'à une pression plus faible : 10 cm de mercure (courbe B) l'effet de la tension superficielle devient négligeable dans nos conditions expérimentales.

6° Hauteur du niveau de solution.

alors que la tension superficielle ne subit que de faibles écarts.

Les courbes de la figure 20 traduisent la variation du débit de pulvérisation en fonction de la viscosité.

Soit h la distance entre la surface libre de la solution et l'orifice supérieur de l'injecteur (fig. 22); pour une pression d'air de 20 cm de mercure, la dépression dans l'injecteur est de l'ordre de 30 cm d'eau. Cette dépression assure : 1° la montée du liquide de la hauteur h dans l'injecteur; 2° la pulvé-

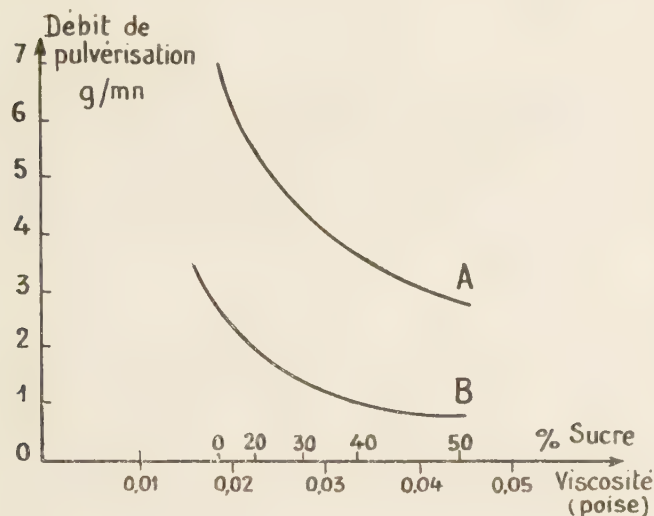


FIG. 20. — Influence de la viscosité de la solution sur la pulvérisation.

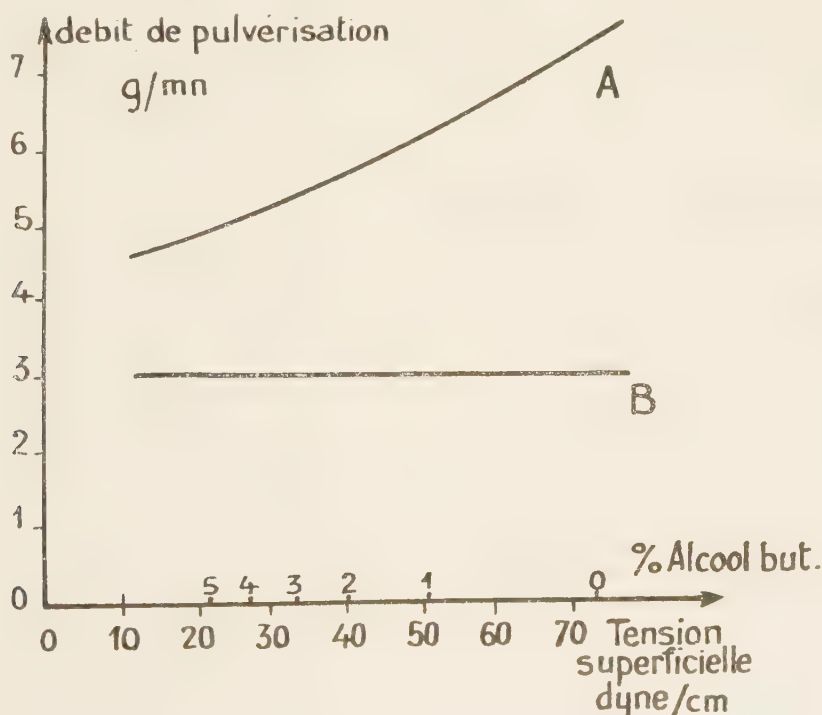


FIG. 21. — Influence de la tension superficielle sur la pulvérisation.

risation. Pour avoir une pulvérisation constante, la hauteur h doit être fixe, ou du moins la variation Δh doit être négligeable devant la valeur de la

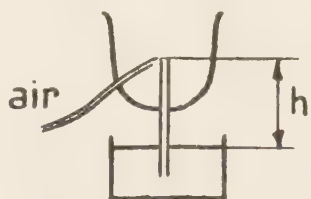


FIG. 22. — Schéma du dispositif d'injection.

dépression dans l'injecteur au niveau de la solution. La consommation de la solution entraîne cependant une baisse de niveau; celle-ci peut être considérée comme négligeable pendant le temps

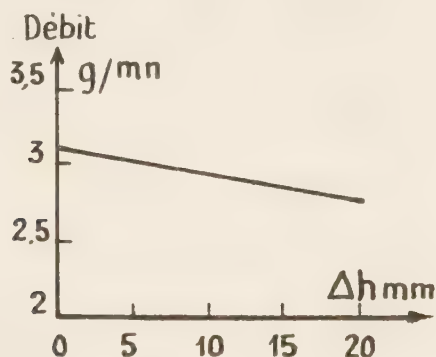


FIG. 23. — Influence du niveau de la solution sur la pulvérisation.

que dure un dosage (une minute à une minute et demie). La variation du débit de pulvérisation en fonction de Δh est représentée figure 23.

7° Influence de la température.

Une étude expérimentale du débit de pulvérisation a été faite de 12 à 30° C : elle est représentée

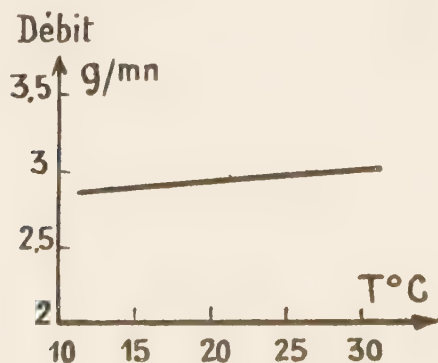


FIG. 24. — Influence de la température sur la pulvérisation

par la courbe de la figure 24. Quand la température passe de 12 à 30°, le débit varie de 4 pour cent. Les

faibles variations de température susceptibles de se produire au cours des mesures ont donc un effet négligeable. On prendra soin cependant de faire l'étalonnage et les dosages à une même température ambiante.

8° Nature des solutions.

S'il n'a été question que des solutions vraies, les mêmes remarques s'appliquent aussi bien aux systèmes dispersés en phase liquide et stable, aux solutions colloïdales, aux suspensions. Les étalons présentent des propriétés semblables ou au mieux comparables.

Conclusions.

Pratiquement la consommation de la solution pulvérisée est de l'ordre de 2,8 à 3 cm³ par minute. Une fraction seulement parvient à la flamme après sélection dans le ballon de garde, c'est la partie la plus fine du brouillard : 1,5 à 2 pour cent de la quantité totale pulvérisée. Dans l'alimentation de la flamme les circonstances qui viennent d'être étudiées peuvent avoir une influence analogue imposant les mêmes précautions.

L'amélioration du rendement de la pulvérisation (quantité de solution consommée dans la flamme par litre d'air, soit ici 16 mg par litre) peut être un moyen d'augmenter la sensibilité. On y parviendrait en produisant un brouillard plus fin, ce qui nécessiterait une augmentation de la pression d'air et une réduction de la section des orifices de sortie du pulvérisateur. La réalisation et l'emploi d'un tel pulvérisateur se heurtent à quelques inconvénients : difficulté d'obtenir une forte pression d'air stable, risque d'obstruction partielle ou totale de l'injecteur. Sans déclarer insurmontables ces difficultés, elles sont cependant les raisons pour lesquelles nous nous sommes arrêtés au type de pulvérisateur décrit.

Cette étude rapide ne prétend pas analyser toutes les circonstances influant sur la production du brouillard et l'alimentation de la flamme. D'une façon générale, la réalisation d'une série de dosages peut s'effectuer assez commodément par une comparaison avec des étalons constitués et traités dans des conditions semblables. Souvent, le milieu même où se trouve l'élément inconnu pourra servir à la préparation des étalons. On table ici sur la linéarité de la courbe d'étalonnage dont la pente est déterminée au moyen de solutions préparées à partir d'une des solutions inconnues. Dans certains cas plus simples, par contre, il peut être avantageux d'opérer l'étalonnage à partir de solutions simples, ne renfermant que l'élément étudié, un coefficient

qui est alors à déterminer tiendra compte des conditions de pulvérisation des solutions complexes, et servira au calcul exact des résultats.

b) Interactions des éléments dans la flamme.

Tenant compte des facteurs capables de modifier le débit du brouillard arrivant dans la flamme, la question se pose maintenant du comportement des éléments dans la flamme elle-même. Des interactions ont souvent été signalées, et il semble qu'elle peuvent se réduire à un très petit nombre, si l'on élimine toutes interactions résultant de la pulvérisation. Les seules envisagées maintenant sont celles localisées dans la source d'excitation; elles sont liées à l'énergie thermique de la flamme. Sans entreprendre l'étude détaillée de ces interactions, nous les signalerons en donnant leur caractère particulier pour les avoir observées au cours des nombreux problèmes agronomiques étudiés au Laboratoire.

1° Interactions du phosphore sur les alcalino-terreux.

Il a été bien souvent constaté que la présence du phosphore dans les solutions calciques modifie de façon caractéristique l'émission de flamme de ce dernier élément. Gouy [17] avait déjà remarqué que des solutions calciques, à même concentration en calcium, ne donnaient pas le spectre de flamme de cet élément suivant une intensité constante selon

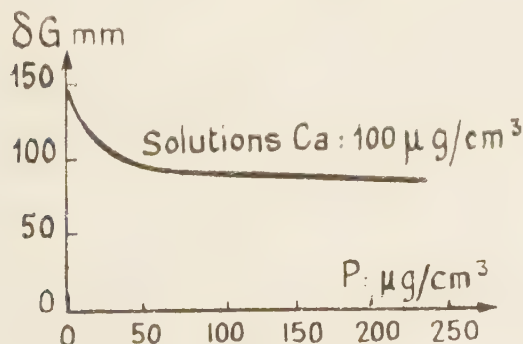


FIG. 25. — Interaction du phosphore sur le calcium.

que les solutions avaient été préparées à partir de phosphate ou de carbonate. Nous avons étudié expérimentalement cette interaction. Quelques solutions ont été préparées à une même concentration en calcium ($100 \mu\text{g}$ par cm^3), mais à teneur croissante en acide phosphorique (20 à $2\,000 \mu\text{g}$ par cm^3). Les principales émissions, dues au calcium ou à ses molécules spectroscopiques, ont été photo-

métrées. Le phénomène est représenté graphiquement sur la courbe de la figure 25 : en ordonnées sont portées les réponses galvanométriques correspondant à chacune des solutions de calcium (photométrie de la bande $\lambda 5\,535 \text{ \AA}$; en abscisses, les concentrations de chaque solution en phosphore. On note d'abord une chute rapide de la courbe pour des concentrations en acide phosphorique inférieures à la concentration en calcium, puis une chute de plus en plus faible et tendant vers un palier quand augmente la concentration d'acide phosphorique.

L'affaiblissement de l'intensité de la bande CaO , $\lambda 5\,535 \text{ \AA}$, en présence de phosphore en concentration égale, augmente avec la teneur en calcium. Ainsi, pour des solutions à $100 \mu\text{g}$ de calcium par cm^3 il est de 40 pour cent; pour des solutions à $2\,000 \mu\text{g}$ de calcium par cm^3 il est de 65 pour cent.

La photométrie de la raie du calcium ($\lambda 4\,226 \text{ \AA}$) révèle une interaction analogue.

Nous avons rencontré des interactions semblables avec le strontium et le magnésium. L'interaction, si elle existe sur le baryum, est insuffisamment sensible pour être décelée dans nos conditions expérimentales.

2° Autres interactions.

Mitchell et Robertson [18] ont signalé que l'aluminium avait une action analogue sur le calcium et le strontium. Toutefois la courbe représentative (fig. 26) ne présente pas de palier comme dans le

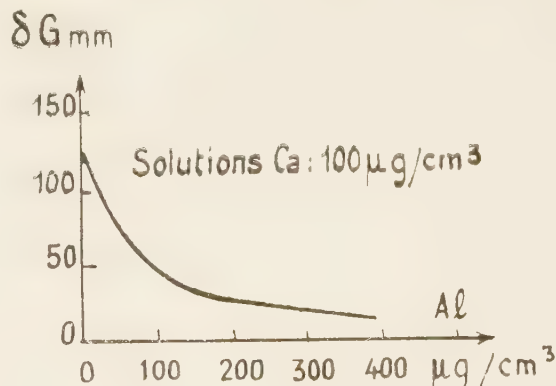


FIG. 26. — Interaction de l'aluminium sur le calcium.

cas du phosphore; l'affaiblissement se poursuit pour des concentrations en aluminium supérieures à la concentration de calcium et de strontium.

Nous avons enfin mis en évidence les interactions du glucinium sur le calcium, le strontium et le magnésium (fig. 27), ainsi que des interactions faibles du magnésium sur le calcium et de l'aluminium sur le magnésium.

Conclusion.

Sans vouloir interpréter physiquement l'allure de ces interactions, il semble qu'on soit ici en présence de molécules spectroscopiques suffisam-

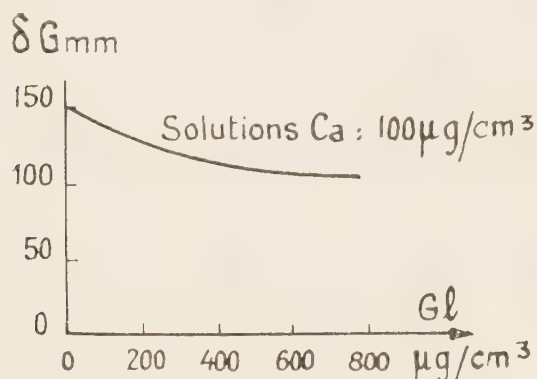


Fig. 27. — Interaction du glucinium sur le calcium.

ment stables à la température de la flamme, entre *Ca* et *P*, *Sr* et *P*, *Mg* et *P*, *Ca* et *Al*, *Sr* et *Al*, *Ca* et *Gl*, *Sr* et *Gl*... Dans ces quasi-molécules peuvent évidemment entrer des éléments, des ions ou des radicaux, constituants propres de la flamme (*H*, *O*, *OH*...).

c) Spectres de flamme.

Le spectre de flamme d'une solution complexe comprend, dans la région visible et dans celle du proche infra-rouge des systèmes de raies et de bandes, auxquels s'ajoutent un fond spectral et quelques bandes faibles dus à la flamme aéro-acétylénique. La résolution pourra souvent être insuffisante pour laisser supposer des interactions de fonds spectraux dont il sera d'ailleurs facile de tenir compte. La photométrie d'une émission impliquera, outre la mesure photocellulaire de la raie ou bande utile, la mesure du fond spectral immédiatement voisin. On tient compte ainsi de la lumière inévitablement diffusée dans l'appareil, défaut fréquent des spectrographes ouverts comme celui utilisé ici.

1° Spectres ultra-violet.

En général les émissions de flamme dans cette région spectrale sont trop peu intenses pour être directement mesurées par un récepteur photo-électrique. Un certain nombre d'éléments (*Fe*, *Ni*, *Co*, *Cu*, *Ag*, *Mg*...) présentent des spectres de raies souvent abondants, que l'on peut photographier facilement, mais ne permettant pas des dosages sensibles et encore moins des micro-dosages. D'ailleurs, d'autres méthodes physico-chimiques concernant ces métaux sont infiniment plus précises et plus sensibles que le serait la spectrophotométrie

de flamme. Les spectres ultra-violet ont été étudiés par de Watteville [8], Lundegardh [3]...

2° Les éléments excités dans la flamme.

D'origine thermique, l'excitation due à la flamme aéro-acétylénique est faible comparée à celle due à l'arc électrique. Les émissions pourront être ici soit des émissions atomiques : raies les plus intenses du spectre d'arc, soit des émissions de raies diffuses prenant l'aspect de bandes étroites, soit des émissions moléculaires bandes ou systèmes de bandes caractéristiques de combinaisons, avec l'oxygène par exemple. Des éléments comme les alcalins, le fer, le nickel, le cobalt... ne présentent qu'un spectre de raies; d'autres, les alcalino-terreux, le manganèse, le magnésium, auront à la fois un spectre de raies et de bandes; une dernière catégorie enfin, comprenant la plupart des éléments des terres rares, est le plus souvent caractérisée par un spectre de bandes moléculaires.

Le tableau I comprend une liste d'éléments ⁽¹⁾ s'excitant dans la flamme, avec les principales raies et bandes de chacun et les sensibilités spectrophotométrique et spectrographique correspondantes ⁽²⁾. D'autres métaux pourraient venir compléter cette liste, mais la trop faible intensité de leurs émissions ne permettrait pas d'envisager une application pratique avec notre méthode. On pourra remarquer les différences de sensibilité des éléments cités au tableau I. Certains, comme les alcalins, ont une sensibilité atteignant 0,1 μg par cm³; d'autres, comme le plomb, ont une sensibilité beaucoup plus faible, de 200 μg par cm³.

3° Applications analytiques.

L'utilisation analytique des spectres de flamme s'est longtemps bornée au domaine des cations alcalins et alcalino-terreux, et les progrès de la méthode spectrophotométrique ont permis rapidement l'extension du champ d'application ⁽³⁾. Mitchell [19], en 1936, applique la méthode de Lundegardh à l'analyse des sols. Grigorovici et Mavrodineanu [20], en 1944, proposent une méthode quantitative de dosage du sodium, du calcium et du strontium basée sur le même principe. Riehm

⁽¹⁾ Dans le tableau I ne figurent que les éléments présentant des émissions entre λ 3900 et 9000 Å. D'autres éléments ont des émissions dans la région ultra-violet du spectre; ce sont : *Ag*, *Cd*, *Co*, *Cu*, *Fe*, *Mg*, *Ni*, *Ru*.

⁽²⁾ Nous entendons par sensibilité spectrophotométrique et spectrographique l'ultime concentration de l'élément décelable soit directement au récepteur photocellulaire, soit par un noircissement photographique enregistrable, dans nos conditions expérimentales.

⁽³⁾ Il n'est pas possible de donner une bibliographie complète des études de spectrophotométrie de flamme; nous citons cependant quelques-uns des travaux intéressant divers domaines de la chimie analytique.

TABLEAU I
Sensibilité des éléments

ÉLÉMENTS	ÉMISSIONS PRINCIPALES		SENSIBILITÉ SPECTRO- PHOTO- MÉTRIQUE $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	SENSIBILITÉ SPECTRO- GRAPHIQUE $\mu\text{g}/\text{cm}^3$
	RATES λ en Å	BANDES λ en Å		
Li	6 708		0,3	0,02
B		5 465		50
Na	5 890/96		0,1	0,01
K	4 044/47 7 665/99		0,4	40 0,01
Ca	4 226,7	5 535 6 260	2 1,5 1,5	0,05 0,1 0,1
Sc		6 036	10	1
Cr	4 254 4 274,8 4 289,7	{	30	6
Mn	4 030,7 4 033 4 034,5		6	0,2
Ga	4 033 4 172		200 80	4 2
Rb	4 215,6 7 800 7 947	{	5	100 1
Sr	4 607		1 2	0,05 0,05
Y		5 939	10	1
Rh	4 374,8			50
Cs	4 555,4 4 593,2 8 521,1 8 943,5		3 4	50 50 0,1 0,2
Ba	5 535,6 4 554	8 275	12	50 100 3
La		7 380	8	0,5
Terres rares	Ces éléments seront étudiés dans la seconde partie du travail.			
Tl	5 350,5		10	2
Pb	4 057,8			200

[21], en 1945, met au point un photomètre à flamme destiné au dosage du sodium, du potassium et du calcium. Les radiations spectrales y sont séparées au moyen de filtres convenables; c'est un appareil extrêmement simple (appareil Riehm-Lange), rendant encore de grands services. Barnes, Richardson, Berry et Hood [22] posent le principe des premières réalisations des spectromètres à flamme à lecture directe. Rivkina et Rusanov [23] emploient la flamme dans le dosage de cations alcalins rares : *Cs*, *Rb*, *Li* en présence de sodium et de potassium. Les applications se développent encore avec l'apparition des spectrophotomètres à flamme de Perkin-Elmer [24] et de Beckman [25], dont les applications analytiques sont étudiées par Schrenk et Smith [26]. West, Folse et Montgomery [27] analysent les eaux par photométrie de flamme. Les applications agronomiques, géologiques, biologiques, métallurgiques... sont plus nombreuses en 1950; Holstead et Chaitken [28] étudient les sols et les matériaux siliceux. Mosher, Bird et Boyle [29] dosent le calcium dans les minerais de magnésium. Biffen [30] recherche et détermine le sodium et le potassium dans les matériaux réfractaires. Lundegardh [31] étudie les possibilités de la méthode appliquée à l'analyse des roches, Black et Smith [32] déterminent les bases échangeables dans les sols. Les auteurs proposent des perfectionnements d'appareillage, cherchant l'amélioration de la précision en vue d'un problème précis. Bills, McDonald, Niedermoier et Schwartz [33], Dunker et Passow [34] étudient la précision de la photométrie de flamme. Timma [35], Bastion, Weberling et Palilla [36] apportent leurs contributions à l'emploi du spectrophotomètre de Beckman. Monvoisin et Mavrodineanu [37-38] imaginent de nouveaux dispositifs d'alimentation de la flamme. Parmi les applications biologiques, citons les travaux de Severinghavs et Ferree [39] sur le dosage du calcium dans le sérum et l'urine, et ceux de Robinson, Newman et Shoeb [40]. En métallurgie Brewster et Clausen [41] déterminent les faibles quantités de sodium dans l'aluminium. En milieu organique, Conrad et Johnson [42] étudient les traces d'alcalins dans les huiles de pétrole.

Notre rapide exposé bibliographique montre l'importance et l'extension actuelles de la spectrophotométrie de flamme dont les applications se bornent encore au domaine des alcalins et alcalino-terreux principalement. Nous ne reviendrons pas sur ces problèmes déjà abondamment étudiés et nous approfondirons au contraire les propriétés des terres rares dans la flamme; ce sera l'objet de la seconde partie de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE

SPECTRES DE FLAMME DES TERRES RARES

INTRODUCTION

Le nombre des éléments présentant des émissions sensibles dans une flamme aéro-acétylénique est assez restreint, mais la présence parmi les éléments excitables; de la série des terres rares, semble devoir permettre une contribution nouvelle à l'étude de ces métaux. Les propriétés spectrales de ces éléments dans la flamme peuvent être exploitées aux fins d'analyse comme nous allons l'exposer. Nous envisageons une étude générale des spectres de flamme des éléments de la suite du cérium, auxquels nous ajoutons le scandium, l'yttrium et le lanthane dont les propriétés sont étroitement liées. L'étude, qui est menée avec l'appareillage précédemment décrit, est surtout d'intérêt pratique, et orientée vers l'analyse. Nous n'entreprendrons pas une étude détaillée des systèmes de bandes moléculaires rencontrées ni leur stricte résolution spectrale; cela s'opérerait sur un appareillage tout différent du nôtre. Nous nous bornerons à présenter l'allure générale de chacun des spectres d'où nous déduirons les possibilités de sélection spectrale et d'analyse spectrophotométrique.

Si les spectres de flamme de ces éléments sont essentiellement des *spectres de bandes*, on rencontre en outre quelques *raies* dans les spectres de l'euprium, du thulium, de l'ytterbium... Les spectres de bandes résultent, selon les théories proposées, de quasi-molécules spectroscopiques (oxygène-métal), ayant leur siège dans la région oxydante de la flamme aéro-acétylénique. Cette région, immédiatement située au-dessus du cône bleu de la flamme, est la seule utilisée comme source d'excitation; la température y est maximum, et le fond spectral faible en comparaison des nombreuses émissions moléculaires de la région réductrice constituée par le cône.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

D'une façon générale les spectres ont été étudiés à partir des solutions de *chlorure*. Les oxydes de terres rares, facilement obtenus par calcination ou

précipitation à partir d'un sel quelconque du métal, sont repris par une quantité minimum d'acide chlorhydrique commercial, dilué dix fois, et l'excès d'acide, en majeure partie évaporé sur brûleur *Bunsen*. La solution est ajustée à la concentration voulue; ce traitement chimique, aussi simple qu'il soit, correspond aux meilleures conditions d'alimentation de la flamme. L'étude spectrale, dont les résultats vont être présentés, a été faite avec des solutions titrant de 0,2 à 1 gramme d'oxyde rare pour 100 cm³ de solution. Pratiquement, on ne dépassera pas ces concentrations.

Les *conditions spectrographiques* sont les suivantes : largeur de fente, 50 à 100 μ , temps de pose, 1 à 10 minutes, suivant l'intensité des spectres. Les plaques photographiques utilisées sont : pour la région 4 000-6 000 Å, les plaques *Kodak P 1 200*; pour la région 6 000-9 000 Å, les plaques *Kodak II L*.

Sur des solutions plus diluées, nous avons recherché les émissions ultimes de chaque élément; il s'agit, ici, des émissions apparaissant à la limite de sensibilité spectrographique, dans la région spectrale étudiée (4 000-9 000 Å). La sensibilité du dosage de chacun des éléments rares en résultera; elle est fonction de la concentration en produit rare de la solution pulvérisée dans la flamme et de la durée de pose photographique. Si l'on doit théoriquement pouvoir pousser assez loin cette sensibilité, principalement avec l'emploi de plaques, à grande rapidité, sensibles dans la région appropriée, et en prolongeant suffisamment le temps de pose, deux facteurs importants s'y opposent cependant : 1° le *fond spectral dû à la flamme* qui, sur la plaque photographique, se traduit vite par un noircissement gênant; 2° la consommation de produit, de l'ordre de 5 à 6 cm³ à l'heure, ce qui nécessiterait une consommation de 0,06 g d'oxyde de terre rare pour une solution à 1 pour cent et une pose photographique de 1 heure; c'est déjà une quantité notable en regard des faibles quantités de produit dont on dispose en général. En fait, dans la recherche de la dose ultime de terre rare

décelable, les poses seront de 10 à 15 minutes au plus. La largeur de la fente spectrographique sera aussi grande que possible, dans la mesure de la résolution exigée.

A. — ÉTUDE QUALITATIVE DES SPECTRES

Les éléments étudiés sont les suivants : scandium, yttrium, lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium ⁽¹⁾. Les longueurs d'onde des émissions seront déterminées par rapport au spectre d'étincelle du fer.

Pour chaque élément nous donnerons :

1° Le spectre d'une solution titrant 0,2 à 1 pour cent d'oxyde, où apparaissent la plupart des systèmes de bandes, et parfois certaines raies.

2° Le spectre d'une solution 10 à 100 fois plus diluée, obtenu dans les mêmes conditions spectrographiques et où figureront principalement les systèmes de bandes et raies ultimes.

3° Le spectre de l'eau distillée, photographié dans les mêmes conditions.

Les figures 28 à 41 (p. 24) illustrent cette série de trois spectres pour chaque terre rare. Lorsque les éléments présentent des émissions entre λ 6 500 et 9 000 Å, le spectre, photographié sur plaque *Kodak II L*, est reproduit sur la partie gauche des figures.

Comme le montrent les spectres présentés, les produits qui nous ont servi ne sont pas toujours exempts de traces d'impuretés; on y trouve parfois du sodium, du potassium, du calcium, du strontium et beaucoup plus rarement d'autres terres rares; nous les signalerons sur chaque spectre.

Scandium

Le spectre de flamme est obtenu dans les conditions expérimentales suivantes :

Solutions : chlorure de scandium à 0,2 et 0,01 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : *Kodak P 1 200*.

Largeur de fente : 70 μ .

Temps de pose : 4 minutes.

Le spectre du scandium est représenté figure 28

(p. 24), les bandes des principaux systèmes sont aux longueurs d'onde suivantes :

1°	4 503	—	4 536	—	4 572	Å
2°	4 673	—	4 707	—	4 738	Å
3°	4 859	—	4 895	Å		
4°	5 097	—	5 138	—	5 174	Å
5°	5 362	—	5 397	—	5 438	Å
6°	5 725	—	5 737	—	5 764	— 5 773 — 5 805
	5 812	—	5 840	—	5 849	— 5 916 — 5 928 —
	5 959	—	5 968	Å		
7°	6 017	—	6 036	—	6 064	— 6 073 — 6 079 —
	6 102	—	6 110	—	6 116	— 6 155 — 6 190
	6 225	Å				
8°	6 412	—	6 450	—	6 462	— 6 491 — 6 502 Å

Les bandes moléculaires du groupe 7 sont les plus intenses et serviront au dosage du scandium.

Certaines bandes se retrouvent dans l'arc électrique; elles ont été étudiées par Meggers et Wheeler [43] et Gatterer [44]. Ils signalent notamment les systèmes 1, 2, 3, 4, 6 et 7. Piccardi [45] a étudié le spectre de la flamme oxyhydrique.

Yttrium

Solutions : chlorure d'yttrium à 0,2 et 0,01 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : *Kodak P 1 200*.

Largeur de fente : 70 μ .

Temps de pose : 4 minutes.

L'yttrium présente un spectre de bandes dégradées vers l'infra-rouge et comprenant de nombreux systèmes de 4 400 à 6 500 Å (fig. 29).

Têtes de bandes des principaux systèmes :

1°	4 649	—	4 679	—	4 711	Å
2°	4 817	—	4 842	—	4 872	Å
3°	5 024	—	5 050	—	5 078	Å
4°	5 698	—	5 714	—	5 730	— 5 747 — 5 764 Å
5°	5 842	—	5 859	—	5 876	— 5 912 — 5 931 Å
6°	5 939	—	5 956	—	5 972	— 5 988 — 6 004 —
	6 019	—	6 034	Å		
7°	6 097	—	6 115	—	6 132	— 6 148 — 6 165 —
	6 183	—	6 198	Å		

Les deux derniers systèmes de bandes constituent le spectre ultime de l'yttrium. Ces systèmes ont été observés dans la flamme de l'arc électrique par Meggers [43], Johnson [46] et Gatterer [44] qui en donnent l'interprétation physique. Toutefois les intensités relatives des émissions dans la flamme de l'arc sont assez différentes de celles obtenues dans la flamme aéro-acétylénique. Les systèmes de bandes entre λ 5 900 et 6 200 Å sont

(1) La plupart de ces produits proviennent de la collection de terres rares du professeur M. Servigne que je dois remercier de sa générosité.

relativement beaucoup plus intenses dans la flamme aéro-acétylénique que dans la flamme de l'arc électrique. Piccardi [45] a étudié le spectre de l'yttrium dans la flamme oxhydrique.

Lanthane

Solutions : chlorure de lanthane à 0,6 et 0,02 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaques photographiques : *Kodak P 1200* et *Kodak II L*.

Largeur de fente : 70 μ .

Temps de pose : 4 minutes sur plaque *P 1200*, et 6 minutes sur plaque *II L*.

Le spectre du lanthane comprend entre λ 4 300 et 8 700 Å de nombreux systèmes de bandes dégradées vers l'infra-rouge (fig. 30).

Têtes de bandes des principaux systèmes :

1°	4 375 — 4 383 Å
2°	4 418 — 4 423 — 4 428 — 4 433 — 4 440 — 4 446 Å
3°	5 183 — 5 205 — 5 232 — 5 258 — 5 283 — 5 304 — 5 334 Å
4°	5 380 — 5 406 — 5 431 — 5 461 — 5 482 — 5 509 Å
5°	5 600 — 5 626 — 5 652 — 5 681 Å
6°	5 866 — 5 893 — 5 921 — 5 950 — 5 975 — 6 010 — 6 034 Å
7°	7 011 — 7 024 — 7 041 — 7 070 — 7 100 — 7 120 Å
8°	7 380 — 7 403 — 7 434 — 7 465 — 7 498 — 7 530 — 7 560 Å
9°	7 877 — 7 920 — 7 945 — 7 979 — 8 013 — 8 045 — 8 075 Å
10°	8 453 — 8 490 — 8 526 — 8 565 — 8 610 — 8 640 Å

Parmi tous ces systèmes, les systèmes 8 et 9, particulièrement intenses constituent le spectre ultime; ils serviront au dosage de traces de lanthane dans les mélanges complexes. La plupart de ces systèmes moléculaires se retrouvent dans la flamme de l'arc électrique, et ils ont été étudiés par Meggers [43], Jevons [47], Jenkins et Harvey [48], Watson [49], Johnson et Johnson [46] et Gatterer [44]. Piccardi [45] a encore étudié le spectre du lanthane dans la flamme oxhydrique.

Praséodyme

Solutions : chlorure de praséodyme à 1,0 et 0,05 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaques photographiques : *Kodak P 1200* et *Kodak II L*.

Largeur de fente : 70 μ .

Temps de pose : 6 minutes sur plaque *P 1200*, et 10 minutes sur plaque *II L*.

Le spectre du praséodyme se compose de la superposition de fond continu et de nombreuses bandes, s'étendant de λ 5 000 à 8 000 Å (fig. 31). Un appareil plus dispersif permettrait peut-être une meilleure résolution de ces bandes. Le spectre photographié comprend des bandes isolées et des systèmes de bandes dégradées vers l'infra-rouge. Il est possible que certaines de ces émissions soient en réalité des raies. Nous donnons ici les longueurs d'onde des bandes les plus intenses, groupées par régions spectrales.

1°	5 338 — 5 370 — 5 381 Å
2°	5 598 — 5 617 — 5 638 — 5 690 — 5 707 — 5 723 — 5 732 — 5 750 — 5 772 Å
3°	6 018 — 6 038 — 6 102 — 6 138 — 6 267 — 6 363 — 6 475 — 6 928 — 7 095 — 7 324 — 7 885 — 7 915 — 8 000 — 8 055 — 8 515 Å

Les bandes les plus intenses sont dans l'infra-rouge entre λ 7 090 et 8 000 Å.

Le spectre moléculaire du praséodyme a été étudié dans l'arc électrique par Gatterer, Junkes et Frodl [50], par Watson [51], et, dans la flamme oxhydrique, par Piccardi [52]; ces spectres sont assez différents de celui de la flamme aéro-acétylénique. Les émissions communes à l'arc et à la flamme sont aux longueurs d'onde : 5 598, 6 018, 7 095 Å.

Néodyme

Solutions : chlorure de néodyme à 1,0 et 0,05 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaques photographiques : *Kodak P 1200* et *Kodak II L*.

Largeur de fente : 70 μ .

Temps de pose : 4 minutes sur plaque *P 1200*, et 6 minutes sur plaque *II L*.

C'est ici un spectre de bandes assez intenses, peut-être même de raies, se superposant à un fond continu faible de λ 4 600 à 7 500 Å (fig. 32). On trouve des bandes isolées et des systèmes dégradés vers l'infra-rouge. Les longueurs d'onde des principales bandes (ou raies) sont groupées par régions spectrales :

1°	4 620 — 4 630 — 4 645 Å
2°	5 255 — 5 318 — 5 335 Å
3°	5 680 Å
4°	5 972 — 5 993 Å
5°	6 348 — 6 363 — 6 575 — 6 600 Å
6°	6 995 — 7 100 — 7 120 — 7 150 Å

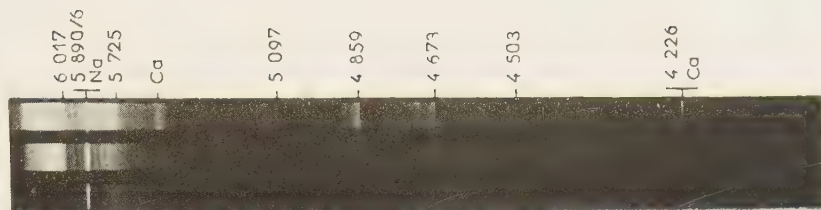


Fig. 28. SCANDIUM.

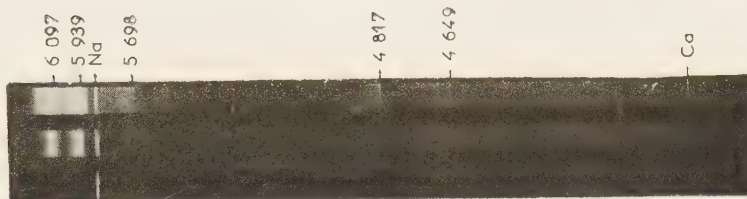


Fig. 29. YTTRIUM.

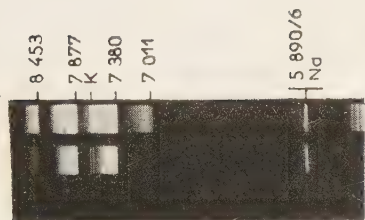


Fig. 30. LANTHANE.

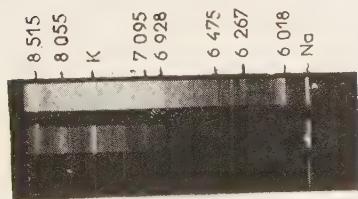


Fig. 31. PRASEODYME.

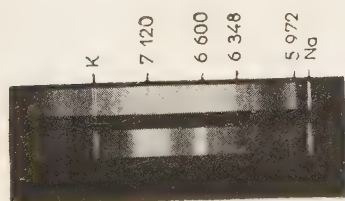
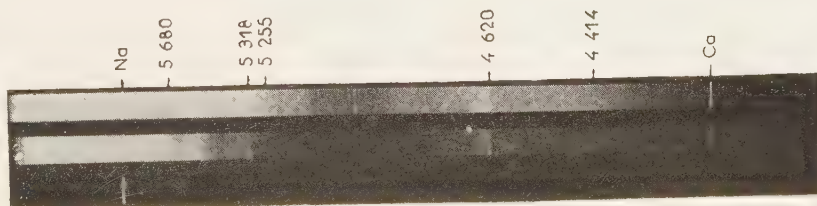


Fig. 32. NÉODYME.



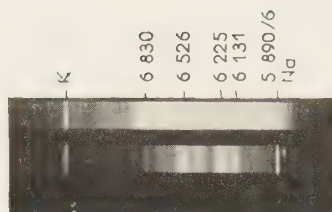


Fig. 33. SAMARIUM.

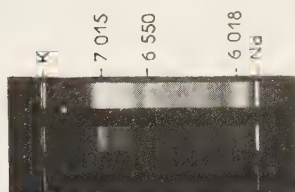
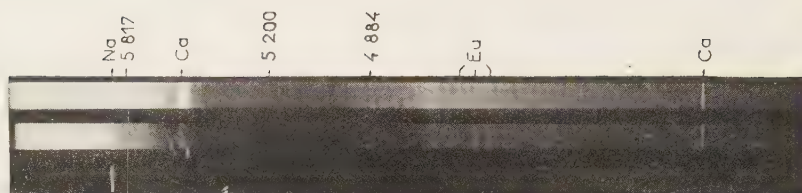


Fig. 34. EUROPIUM.

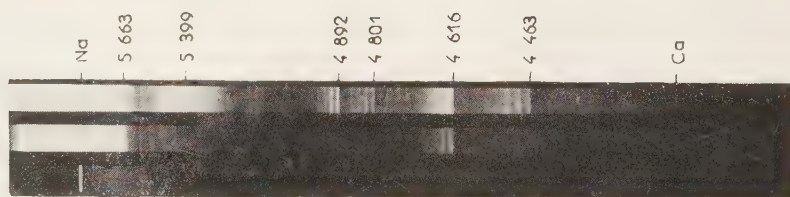
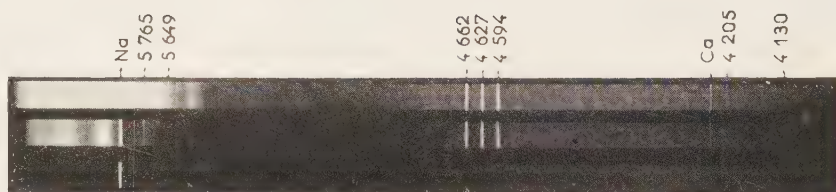


Fig. 35. GADOLINIUM.

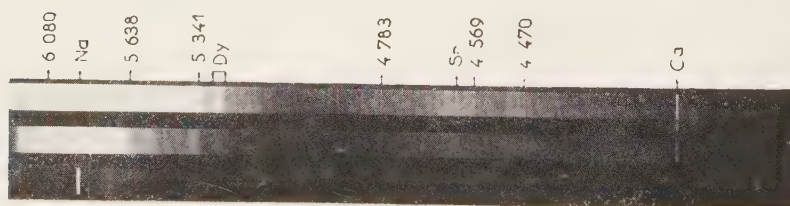


Fig. 36. TERBIUM.

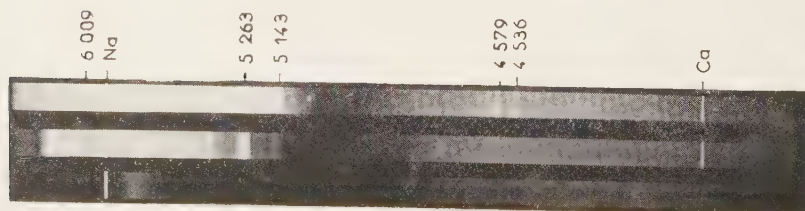


Fig. 37. DYSPROSIUM.

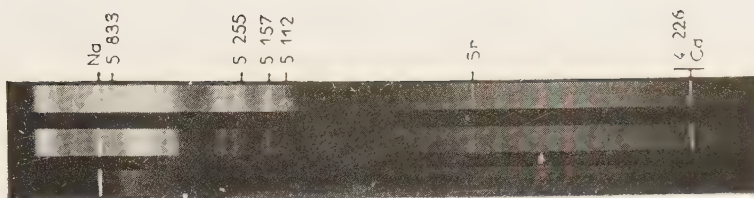


Fig. 38. HOLMIUM.

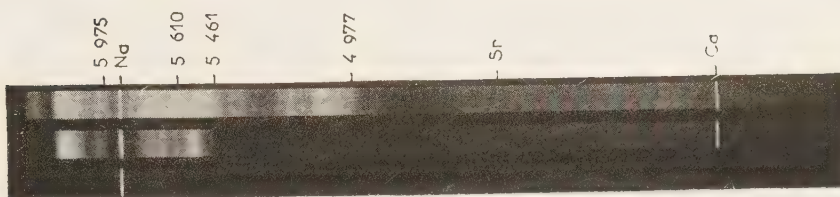


Fig. 39. ERBIUM.



Fig. 40. YTTERBIUM.

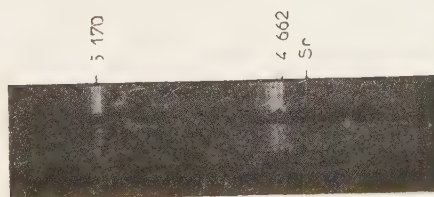


Fig. 41. LUTÉCIUM.

Les bandes les plus intenses sont aux longueurs d'onde : 6 600 et 7 120 Å.

Le spectre du néodyme dans la flamme oxydrique, étudié par Piccardi [53], est tout à fait différent. Les essais d'obtention d'émissions de néodyme dans l'arc ont été négatifs (Erémin, Bogomolow, Kobosew et Wassiljew [54]).

Samarium

Solutions : chlorure de samarium à 1,0 et 0,05 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaques photographiques : Kodak P 1 200 et Kodak II L.

Largeur de fente : 70 µ.

Temps de pose : 4 minutes sur plaque P 1 200 et 6 minutes sur plaque II L.

Le spectre comprend de nombreuses bandes de λ 5 000 à 6 900 Å et quelques raies dans la région bleue du spectre (fig. 33).

Les principales bandes sont groupées par régions spectrales :

- 1° 5 200 — 5 251 — 5 271 Å.
- 2° 5 683 — 5 817 Å.
- 3° 5 944 — 6 028 — 6 046 — 6 131 — 6 225 Å.
- 4° 6 503 — 6 526 — 6 550 — 6 570 Å.
- 5° 6 675 — 6 830 Å.

Les raies observées dans le spectre de flamme sont aux longueurs d'onde suivantes : 4 842 et 4 884 Å.

Les émissions susceptibles de servir aux dosages sont les bandes 6 225 Å et 6 526 Å.

Le spectre de la flamme oxydrique a été étudié par Piccardi [55-56], et le spectre d'arc par Gatterer [50].

Europium

Solutions : chlorure d'europium à 0,5 et 0,012 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaques photographiques : Kodak P 1 200 et Kodak II L.

Largeur de fente : 70 µ.

Temps de pose : 4 minutes sur plaque P 1 200, et 8 minutes sur plaque II L.

Le spectre de flamme de l'europium (fig. 34) comprend de nombreuses bandes mal résolues dans le rouge et le proche infra-rouge et un spectre de raies particulièrement caractéristique.

Les maxima des principales bandes sont aux longueurs d'onde approximatives suivantes :

- 5 940 — 6 550 — 7 010 Å.

Les raies observées dans le spectre de flamme sont aux longueurs d'onde :

- 4 130 — 4 205 — 4 436 — 4 594 — 4 627 — 4 662
- 5 649 — 5 765 — 6 018 Å

Toutes les raies existent dans le spectre d'arc; les trois raies de résonance de l'europium λ 4 594 — 4 627 — 4 662 Å sont particulièrement sensibles dans le spectre de flamme pour se prêter facilement au dosage spectrophotométrique.

Le spectre moléculaire a été étudié par Gatterer [50] et Piccardi [56].

Gadolinium

Solutions : chlorure de gadolinium à 0,7 et 0,035 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : Kodak P 1 200.

Largeur de fente : 80 µ.

Temps de pose : 4 minutes.

Le gadolinium présente dans la flamme, de λ 4 400 à 6 300 Å des systèmes de bandes dégradées vers l'infra-rouge, parfois superposées et souvent mal résolues par notre appareil dispersif; c'est particulièrement le cas des systèmes situés entre λ 5 600 et 6 300 Å qui constituent d'ailleurs le spectre ultime (fig. 35).

Têtes de bandes des principaux systèmes :

- 1° 4 463 — 4 480 — 4 500 Å.
- 2° 4 616 — 4 633 — 4 652 Å.
- 3° 4 717 — 4 733 — 4 757 Å.
- 4° 4 800 — 4 817 — 4 835 — 4 854 Å.
- 5° 4 892 — 4 910 — 4 928 Å.
- 6° 5 098 — 5 117 — 5 138 Å.
- 7° 5 254 — 5 275 — 5 292 — 5 311 — 5 326 —
5 341 — 5 352 — 5 399 — 5 410 — 5 421 —
5 435 — 5 446 — 5 454 — 5 465 — 5 475 —
5 488 Å.
- 8° 5 632 — 5 653 — 5 663 — 5 668 — 5 679 —
5 685 — 5 699 — 5 704 — 5 715 — 5 720 —
5 735 — 5 740 — 5 755 — 5 761 — 5 770 —
5 775 — 5 786 — 5 794 — 5 808 — 5 814 —
5 830 — 5 847 — 5 866 — 5 875 Å.
- 9° 5 912 — 5 928 — 5 950 — 5 964 — 5 983 —
5 998 — 6 012 — 6 028 — 6 054 — 6 072 —
6 083 — 6 100 — 6 114 — 6 138 — 6 160 —
6 182 — 6 203 — 6 225 — 6 245 — 6 265 Å.

Les systèmes 7, 8 et 9 constituent le spectre ultime. Piccardi [57] qui a étudié le spectre du gadolinium dans la flamme oxydrique y observe les systèmes 1, 2, 3, 4, 5 et 6. Le spectre moléculaire du gadolinium a encore été étudié par Gatterer [44].

Terbium

Solutions : chlorure de terbium à 0,5 et 0,025 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : *Kodak P 1 200*.

Largeur de fente : 80 μ .

Temps de pose : 4 minutes.

Le spectre du terbium comprend des bandes faibles dans le bleu et le vert, et des bandes beaucoup plus intenses dans le jaune et l'orangé (fig. 36). Les principales bandes sont groupées par régions spectrales :

- 1° 4 470 — 4 569 — 4 587 — 4 615 Å
- 2° 4 755 — 4 783 — 4 791 Å
- 3° 4 891 — 4 915 Å
- 4° 5 332 — 5 341 — 5 362 — 5 405 — 5 436 — 5 462 Å
- 5° 5 638 — 5 671 Å
- 6° 5 926 — 5 941 — 5 960 — 5 980 — 6 080 — 6 263 — 6 356 Å

Les systèmes les plus sensibles sont ceux notés aux groupes 5 et 6.

Le spectre est étudié par Piccardi [58] dans la flamme oxhydrique; il observe certaines bandes des systèmes 4, 5, 6.

Des bandes sont aussi communes à l'arc : λ 6 080-5 980 Å; elles ont été notées par Gatterer [50].

Dysprosium

Solutions : chlorure de dysprosium à 0,2 et 0,01 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : *Kodak P 1 200*.

Largeur de fente : 80 μ .

Temps de pose : 4 minutes.

Le spectre comprend plusieurs systèmes de bandes, notamment un spectre dans la région verte, dégradé vers l'infra-rouge et se prêtant bien à l'étude spectrophotométrique (fig. 37).

Têtes de bandes des principaux systèmes :

- 1° 4 536 — 4 555 — 4 574 — 4 579 Å
- 2° 5 143 — 5 158 — 5 195 Å
- 3° 5 246 — 5 263 — 5 274 — 5 285 — 5 299 — 5 312 Å
- 4° 5 687 — 5 832 — 6 009 — 6 030 — 6 057 — 6 091 Å

Le groupe 3 constitue le spectre ultime de cet élément.

Le spectre moléculaire du dysprosium a été étudié dans les flammes par Gatterer [44] et Piccardi [58].

Holmium

Solutions : chlorure d'holmium à 0,2 et 0,01 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : *Kodak P 1 200*.

Largeur de fente : 80 μ .

Temps de pose : 6 minutes.

C'est ici un spectre de bandes assez complexe de λ 5 000 à 6 000 Å. Les systèmes se composent de la juxtaposition de bandes étroites (fig. 38) dont il est souvent difficile de déterminer la position exacte.

Les principales bandes sont groupées par régions spectrales :

- 1° 5 112 — 5 130 — 5 149 — 5 156 — 5 164 — 5 171 Å
- 2° 5 255 — 5 268 — 5 280 — 5 293 — 5 306 — 5 320 — 5 333 — 5 352 Å
- 3° 5 581 — 5 595 — 5 607 — 5 625 — 5 642 — 5 656 — 5 695 — 5 712 — 5 726 — 5 749 Å
- 4° 5 800 — 5 816 — 5 833 — 5 850 — 5 872 Å

Le spectre ultime est constitué par les groupes de bandes 2 et 3.

Le spectre moléculaire de l'holmium a été étudié par Gatterer [44-59].

Erbium

Solutions : chlorure d'erbium à 0,2 et 0,02 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : *Kodak P 1 200*.

Largeur de fente : 80 μ .

Temps de pose : 5 minutes.

Le spectre est représenté figure 39.

Les principaux groupes de bandes sont :

- 1° 4 977 — 5 003 — 5 111 — 5 031 — 5 037 — 5 049 — 5 067 — 5 079 — 5 130 — 5 153 — 5 181 Å
- 2° 5 461 — 5 502 — 5 519 — 5 542 Å
- 3° 5 610 — 5 631 — 5 650 — 5 677 Å
- 4° 5 975 — 5 993 — 6 010 — 6 027 — 6 038 Å

Les bandes plus intenses sont celles des groupes 1 et 2.

Le spectre moléculaire de l'erbium a été étudié dans l'arc par Gatterer [50].

Thulium

Solution : chlorure de thulium à 0,05 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : *Kodak P 1 200*.

Largeur de fente : 80 μ .

Temps de pose : 5 minutes.

Les faibles quantités de thulium dont nous disposons ne nous ont pas permis d'étudier tout le spectre, la solution diluée utilisée ne donne que le spectre ultime de l'élément qui comprend un spectre de bandes dans le vert à λ 5 328 — 5 347 — 5 369 et 5 392 Å et un spectre de raies dans le violet à λ 4 094 — 4 106 — 4 187 — 4 203 Å.

Le spectre de bandes du thulium a été étudié par Gatterer [50].

Ytterbium

Solutions : chlorure d'ytterbium à 0,2 et 0,005 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : Kodak P 1200.

Largeur de fente : 70 μ .

Temps de pose : 4 minutes.

Le spectre de flamme de l'ytterbium a une allure assez particulière; il comprend d'une part de très larges bandes dont les maxima des principales émissions sont à λ 4 975, 5 325, 5 725 Å, d'autre part deux raies parmi les plus intenses du spectre d'arc : à λ 3 988 Å et λ 5 556 Å. Notons que la raie λ 3 988 Å est la raie de résonance de l'ytterbium, c'est la seule émission ultra-violet visible des émissions des terres rares dans la flamme (fig. 40).

Le spectre moléculaire de l'ytterbium a été étudié par Gatterer [44] et Gatterer, Piccardi et Vincenzi [60].

Lutécium

Solutions : chlorure de lutécium à 0,2 et 0,01 g d'oxyde pour 100 cm³.

Plaque photographique : Kodak P 1200.

Largeur de fente : 70 μ .

Temps de pose : 5 minutes.

Le spectre de flamme du lutécium est particulièrement simple; il comprend deux systèmes de bandes dégradés vers l'infra-rouge dont les maxima sont aux longueurs d'onde suivantes (fig. 41) :

1° 4 662 — 4 672 — 4 684 — 4 695 — 4 708 — 4 720 Å

2° 5 100 — 5 170 — 5 185 — 5 200 — 5 215 — 5 235 Å

Ces deux systèmes sont spécialement sensibles et se prêtent bien au dosage photoélectrique. Le système 1 a été observé dans l'arc électrique, et étudié par Watson et Meggers [61] et Gatterer [44].

B. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SPECTRES

Les graphiques de la figure 42 sont des enregistrements sommaires des spectres de flamme de chacun de ces éléments. Nous n'avons figuré ici

que la position et l'allure des principaux groupes ou systèmes de bandes relativement les uns aux autres; c'est à dessein que nous n'avons pas cherché à les résoudre sur ces courbes simplifiées. Certains systèmes de bandes apparaissent déjà bien résolus dans les spectres présentés : lanthane, yttrium, holmium, lutécium..., d'autres : samarium, néodyme, praséodyme..., exigeraient, pour une meilleure résolution, un appareil plus dispersif. Une telle étude, surtout d'intérêt théorique, sort du cadre de ce présent travail où nous visons essentiellement l'application analytique.

L'ensemble des spectres de flamme des terres rares appelle quelques observations :

a) Si l'on excepte le lanthane et l'yttrium qui présentent des bandes intenses dans tout le spectre de λ 4 000 à 9 000 Å, les plus sensibles émissions de bandes des autres éléments sont en général groupées dans une même région spectrale.

b) Dans la suite des éléments, du lanthane au lutécium, ces bandes ultimes sont groupées dans une région spectrale se déplaçant de l'infra-rouge vers le violet. Le tableau II donne les longueurs d'onde des émissions les plus sensibles de chacun des éléments.

TABLEAU II

ÉLÉMENTS	N° ATOMIQUE	ÉMISSIONS SENSIBLES λ en Å
Sc	21	6 036 - 5 725.
Y	39	6 097 - 5 919.
La	57	7 877 - 7 380 - 5 600 - 4 418.
Ce	58	
Pr	59	8 515 - 7 095.
Nd	60	7 120 - 6 600 - 5 972.
Sm	62	6 526 - 6 225.
Eu	63	4 662 - 4 627 - 4 594.
Gd	64	6 265 à 5 912 - 4 616.
Tb	65	5 980 - 5 341.
Dy	66	5 263.
Ho	67	5 255 - 5 157.
Er	68	5 461 - 5 111.
Tu	69	5 347.
Yb	70	5 725 - 5 556 - 3 988.
Lu	71	5 170 - 4 662.

c) Les éléments : yttrium, lanthane et lutécium, situés dans une même colonne de la classification périodique, ont des spectres de bandes typiquement analogues : systèmes dégradés vers l'infra-rouge et bien résolus avec la dispersion de notre appareil.

d) L'intensité des bandes de chaque spectre, fonction de la concentration de l'élément dans la flamme, est très variable : ainsi, par exemple, la spectrophotométrie de flamme permettra le dosage

du lanthane avec une sensibilité 20 fois plus grande que dans le dosage du praséodyme. Les sensibilités de chacun des éléments rares sont d'ailleurs étudiées plus loin.

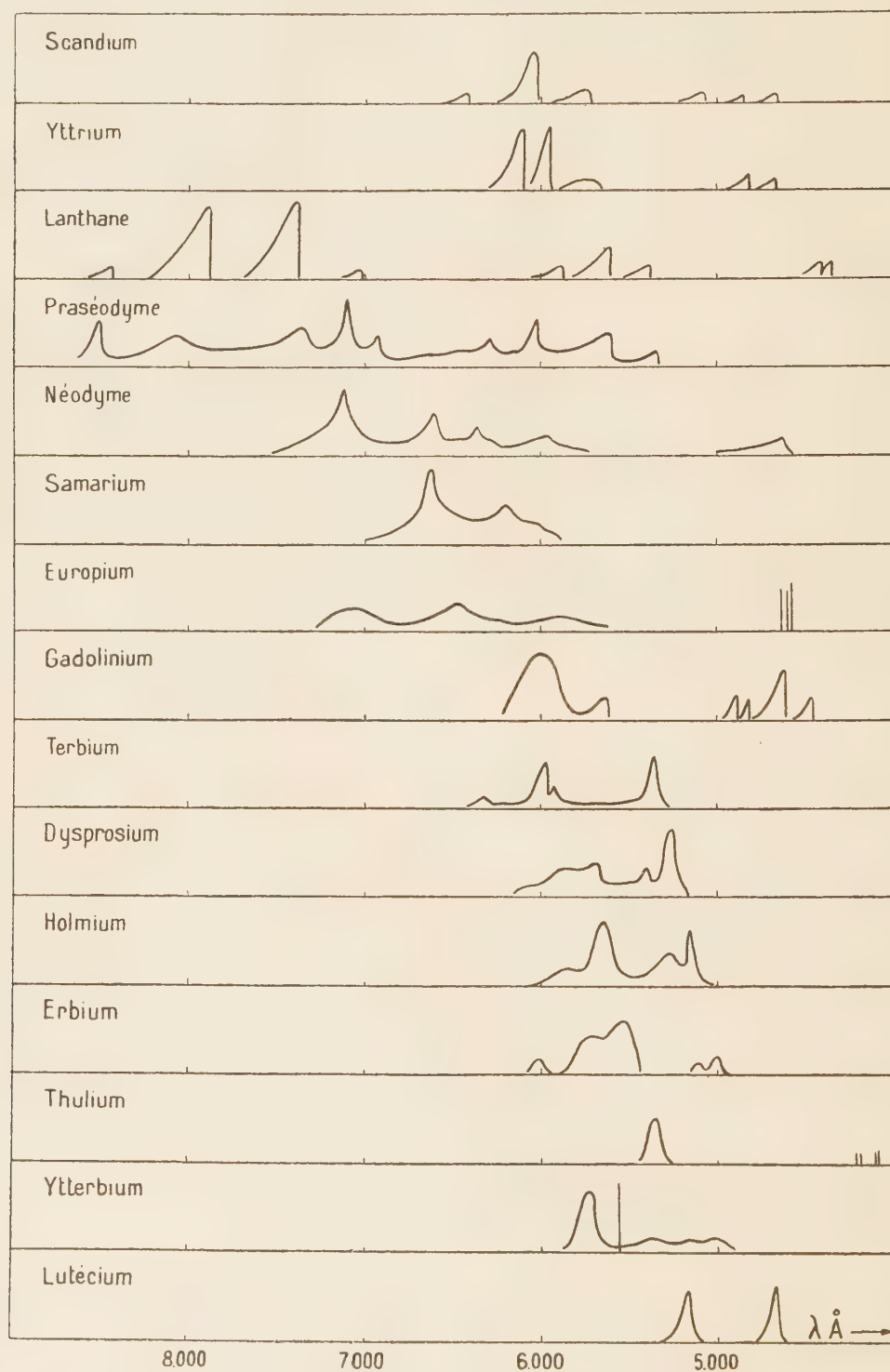


FIG. 42. — Enregistrements des spectres des terres rares.

C. — DOSAGE DES TERRES RARES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE DE FLAMME

Un examen de l'ensemble des spectres et de leurs courbes représentatives met en évidence les possibilités et les difficultés du dosage de mélanges complexes. Pour certains mélanges de terres rares : yttrium-lanthane, gadolinium-lanthane, yttrium-holmium... dont les émissions n'interfèrent pas dans le spectre, le problème du dosage garde toute sa simplicité, puisqu'il se réduit à une seule mesure photo-électrique. Le plus souvent, au contraire, le problème nécessitera le dosage de deux ou plusieurs éléments voisins dans la classification, dont les principales émissions de bandes, voisinant également dans le spectre, pourront donner lieu à des influences possibles de fond spectral dont il faudra tenir compte. Le contrôle expérimental qui suivra, portera sur des produits séparés sur colonne d'échangeurs d'ions, et cette technique se traduira par l'éluion successive de cations rares dans l'ordre de leur poids atomique décroissant. Le contrôle s'effectuera donc sur des mélanges d'éléments voisins et présentant le plus souvent des émissions de flamme dans une même région de longueurs d'onde. Nous nous sommes attachés à établir une méthode de dosage aussi simple que possible et tenant compte des perturbations de fond spectral.

Deux éléments voisins a et b ont des spectres de bandes schématiquement représentés par les courbes A et B (fig. 43) et dont les maxima sont

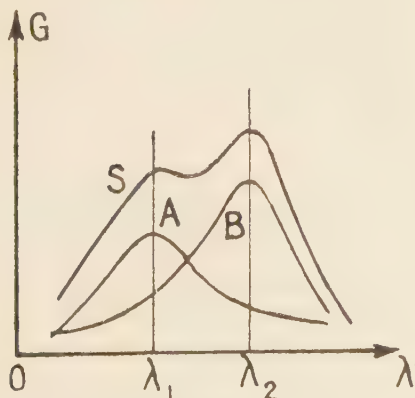


FIG. 43.

aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Le spectre du mélange est, pour chaque longueur d'onde, la somme des deux spectres; l'enregistrement spectral se traduit par une courbe S . De la connaissance des ordonnées de la courbe S (aux longueurs

d'onde λ_1 et λ_2) il est possible de déduire facilement la part qui revient respectivement aux éléments a et b . Nous allons, en effet, établir les formules qui permettront les dosages de ces deux éléments en présence.

La figure 44 représente les courbes d'émissions spectrales de deux éléments voisins I et II dont

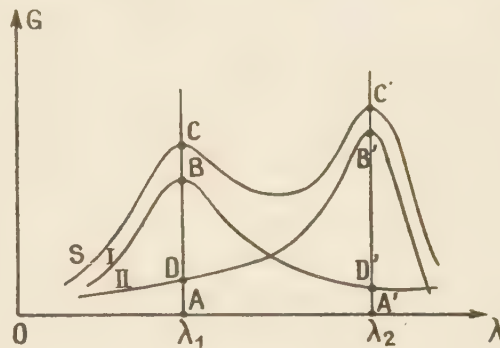


FIG. 44.

les maxima sont aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . La présence simultanée des deux éléments dans la flamme donne un spectre S , somme de I et II. Pratiquement, la mesure photo-électrique est faite aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 ; soient AC et $A'C'$ les valeurs mesurées au galvanomètre. Les ordonnées AB et $A'B'$, propres à chacun des éléments, s'en déduisent facilement comme nous allons l'exposer. Les ordonnées de la courbe du spectre I aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont dans un rapport constant, indépendant de la concentration :

$$\frac{AB}{A'D'} = K$$

De même pour le spectre II :

$$\frac{A'B'}{AD} = K'$$

On peut écrire aussi :

$$\begin{aligned} AC &= AB + AD \\ A'C' &= A'B' + A'D' \end{aligned}$$

Il résulte :

$$\begin{aligned} AC &= AB + \frac{A'B'}{K'} \\ A'C' &= A'B' + \frac{AB}{K} \end{aligned}$$

La résolution de ce système donne :

$$AB = \frac{KK' \cdot AC - K \cdot A'C'}{KK' - 1} \quad (1)$$

et

$$A'B' = \frac{KK' \cdot A'C' - K' \cdot AC}{KK' - 1} \quad (2)$$

Vérification expérimentale

Cette solution théorique implique quelques conditions qui doivent être en accord avec l'expérience :

1° Le spectre S doit être la somme des spectres I et II, et cela dans des limites suffisamment étendues de concentration des éléments I et II. L'expérience confirme cette condition avec un écart ne dépassant pas 1 pour cent. Ce fait résulte d'une part de l'additivité des émissions dans la flamme, d'autre part de la proportionnalité entre le flux reçu par la cellule et le courant photo-électrique qui en résulte.

2° Nous avons supposé la constance du rapport des émissions monochromatiques d'un même élément à deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , indépendamment de la concentration de la solution pulvérisée dans la flamme. La valeur de ce rapport a été mesurée pour plusieurs éléments, à des longueurs d'onde intéressant le dosage et pour des concentrations variant de 1 à 100 : ce rapport reste effectivement constant à 1 pour cent près.

Méthode pratique

Soit une solution X comportant entre autres deux éléments voisins. Les mesures expérimentales, faites aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , donnent AC et $A'C'$. Les intensités spectrales propres à chacun des éléments sont AB et $A'B'$.

Les constantes K et K' sont déterminées expérimentalement, et les valeurs AB et $A'B'$ se déduisent ensuite des formules (1) et (2).

L'étalonnage de l'appareil est effectué pour chaque élément à partir de quelques solutions à concen-

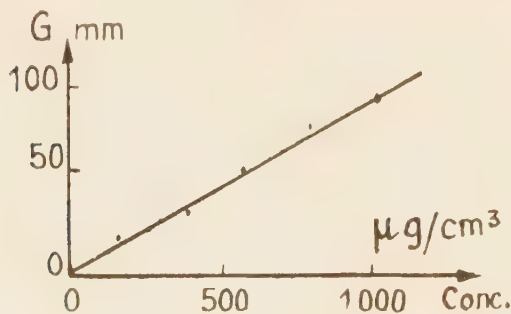


FIG. 45. — Courbe d'étalonnage.

trations croissantes. On trace la courbe : axe des ordonnées, mesures galvanométriques; axe des abscisses, concentrations des solutions; elle est sensiblement rectiligne (fig. 45). La concentration ne dépasse pas 1 pour cent.

Pour chaque mesure d'émission, il est tenu compte de la valeur du fond spectral possible dû à la flamme ou à l'eau distillée.

Remarque I.

Les formules (1) et (2) prennent une forme simplifiée lorsqu'un élément ne présente pas de fond spectral à la longueur d'onde où l'autre élé-

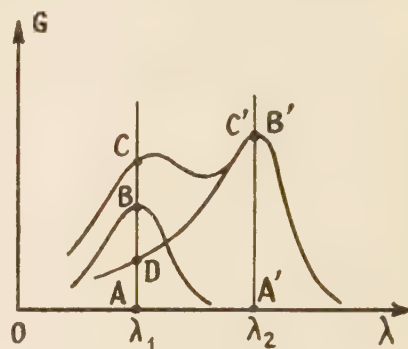


FIG. 46.

ment est mesuré. Ainsi sur la figure 46 on remarque :

$$A'D' = 0 \quad \text{et} \quad K = \infty;$$

il en résulte :

$$AB = \frac{K' \cdot AC - A'C'}{K'}$$

$$A'B' = A'C'.$$

S'il est logique, pour se trouver dans les meilleures conditions de sensibilité, d'effectuer les mesures aux maxima des émissions spectrales, il peut parfois être préférable de le faire à une autre longueur d'onde pour laquelle le spectre ne serait pas altéré par le fond spectral d'éléments voisins.

Remarque II.

S'il n'a été question que du dosage de deux éléments de poids atomiques voisins, simultanément présents dans la même solution, le raisonnement est encore valable pour plus de deux éléments. On établirait de la même façon autant de formules qu'il y aurait d'éléments présents. En fait, il sera surtout question de mélanges de deux éléments, parfois trois au plus. Bien entendu, il n'est question ici que d'éléments présentant un spectre de flamme dans la région spectrale étudiée.

Certains éléments n'ont pas d'influence sur les dosages, dans la mesure où ils n'interviennent pas pour perturber l'alimentation de la source; c'est, par exemple, le cas du cérium, pratiquement dépourvu de toute émission de flamme (dans nos

conditions expérimentales); tous autres éléments dont les émissions sont suffisamment éloignées de la région spectrale considérée, et ne donnant pas lieu à un fond spectral gênant, sont encore sans influence sur les dosages. L'expérience apporte la justification de ces faits.

Remarque III.

De l'ensemble des expériences confirmant les remarques précédentes, il apparaît que les excitations des éléments présents dans la flamme sont indépendantes; il n'y a donc pas à envisager

d'interactions ayant leur siège dans la source d'excitation.

Remarque IV. — Précision des mesures.

Nous nous proposons de calculer ici les erreurs de dosage résultant de l'application des formules (1) et (2).

Soit par exemple la formule (1) :

$$AB = \frac{K \cdot K' \cdot AC - K \cdot A'C'}{K \cdot K' - 1}$$

L'erreur relative sur AB est inférieure à $\frac{d(AB)}{AB}$.

On a :

$$d(AB) = \frac{\partial(AB)}{\partial(AC)} \cdot d(AC) + \frac{\partial(AB)}{\partial(A'C')} \cdot d(A'C') + \frac{\partial(AB)}{\partial K} \cdot dK + \frac{\partial(AB)}{\partial K'} \cdot dK'$$

$$d(AB) = \frac{K \cdot K'}{K \cdot K' - 1} \cdot d(AC) - \frac{K}{K \cdot K' - 1} \cdot d(A'C') + \frac{A'C' - K' \cdot AC}{(K \cdot K' - 1)^2} \cdot dK + \frac{K(K \cdot A'C' - AC)}{(K \cdot K' - 1)^2} \cdot dK'$$

donc :

$$\varepsilon(AB) \leq \left| \frac{K \cdot K'}{K \cdot K' - 1} \right| \cdot |d(AC)| + \left| \frac{K}{K \cdot K' - 1} \right| \cdot |d(A'C')| + \left| \frac{A'C' - K' \cdot AC}{(K \cdot K' - 1)^2} \right| \cdot |dK| + \left| \frac{K(K \cdot A'C' - AC)}{(K \cdot K' - 1)^2} \right| \cdot |dK'|$$

K et K' sont les rapports de deux longueurs mesurées chacune à 1 pour cent près. Les erreurs sur K et K' sont :

$$\frac{\varepsilon(K)}{K} = \frac{\varepsilon(K')}{K'} \# 2\% \quad \left(\leq \frac{d(K)}{K} \right)$$

les erreurs sur AC et $A'C'$ sont chacune de 1 pour cent :

$$\frac{\varepsilon(AC)}{AC} = \frac{\varepsilon(A'C')}{A'C'} \# 1\% \quad \left(\leq \frac{d(AC)}{AC} \right)$$

l'erreur sur AB est $\varepsilon(AB)$ ($\leq d(AB)$)

Si les mesures de AC et de $A'C'$ sont de l'ordre de 100, on aura :

$$\varepsilon(AB) = \frac{K(K' - 1)}{K \cdot K' - 1} \cdot \varepsilon(AC) + \frac{AC(K' - K) + A'C'(K^2 - 1)}{(K \cdot K' - 1)^2} \cdot \varepsilon(K)$$

$$\varepsilon(AB) = \frac{K(K' - 1)}{K \cdot K' - 1} \cdot 1 + \frac{100(K' - K) + 100(K^2 - 1)}{(K \cdot K' - 1)^2} \cdot 2$$

Des valeurs moyennes pour K et K' seront par exemple : $K = 8$, $K' = 10$

$$\varepsilon(AB) \leq \frac{72}{79} \cdot 1 + \frac{100 \cdot 2 + 100 \cdot 63}{79^2} \cdot 2$$

$$\varepsilon(AB) \leq 3,0.$$

On peut donc estimer qu'avec des déviations galvanométriques de l'ordre de 100 mm, l'erreur relative sur AB ne dépasse pas 3 pour cent.

Sensibilité spectrale

La sensibilité des dosages est évidemment fonction de la sensibilité de la raie ou de la bande

d'émission photométrée. Le choix de cette émission résulte de chaque cas envisagé et la radiation utilisée ne sera pas toujours la plus intense du spectre. Ainsi les éléments praséodyme et néodyme ayant leurs plus fortes émissions vers $\lambda 7100 \text{ \AA}$, l'étude du mélange nécessitera la photométrie aux longueurs d'onde suivantes : praséodyme, $\lambda 8515 \text{ \AA}$, néodyme, $\lambda 6600 \text{ \AA}$.

La résolution exigée impose pour les fentes des largeurs maxima qui interviendront également dans la sensibilité du dosage. Pour ces raisons, la recherche d'un élément, présent à l'état de traces, est faite sur plaque photographique. Le tableau III donne les sensibilités spectrographiques et spectro-

photométriques des éléments rares du scandium au lutécium. Les indications données sont des valeurs moyennes car on ne peut envisager tous les cas particuliers possibles. Sensibilité spectrographique et sensibilité spectrophotométrique ont déjà été définies à la page 20. Le dosage spectrophotométrique direct est effectué à partir de solutions dont la concentration sera 15 à 20 fois supérieure, et l'erreur sur la mesure galvanométrique sera de l'ordre de 2 à 3 pour cent.

L'étude d'une série de produits rares comporte, en premier lieu, un examen qualitatif sur plaque photographique; le dosage photocellulaire est opéré ensuite en série, successivement sur chacune des solutions complexes. La détermination des traces d'éléments requiert enfin une étude sur plaque photographique comportant également l'étalonnage approprié.

Conclusion.

L'originalité de chacun des spectres moléculaires des terres rares leur confère une *propriété analytique essentielle*, pouvant être maintenant exploitée aux fins d'*analyse*. Si ces spectres de bandes et parfois de raies ne sont pas toujours propres à la flamme aéro-acétylénique, puisque certaines émissions ont été observées dans l'arc électrique ou dans la flamme oxhydrique, il existe cependant une propriété particulière de la flamme acétylénique : c'est d'exciter fortement un nombre limité d'émissions particulièrement intenses dans le spectre, susceptibles de se prêter facilement au dosage, les

fonds spectraux et autres émissions restant comparativement faibles.

Les applications au dosage permettront de dégager expérimentalement les propriétés de la méthode.

TABLEAU III
Sensibilité des éléments ⁽¹⁾

ÉLÉMENTS	ÉMISSIONS λ en Å	SENSIBILITÉ SPECTROPHOTO- MÉTRIQUE μ g/cm ³	SENSIBILITÉ SPECTROGRA- PHIQUE μ g/cm ³
Sc	6 036	10	1
Y	5 939	10	1
La	7 380	8	0,5
Pr	8 515	50	15
	7 095	50	10
Nd	7 120	15	4
	6 600	20	6
Sm	6 526	20	4
Eu	4 594	4	0,2
Gd	6 012	12	4
	4 616	15	5
Tb	5 980	15	5
	5 341	15	5
Dy	5 263	12	3
Ho	5 255	15	4
Er	5 461	20	4
Tu	5 347	10	3
Yb	5 556	5	1
Lu	4 662	10	3

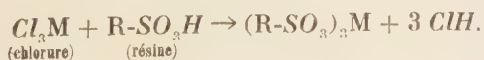
⁽¹⁾ Dans l'étude de mélanges complexes, la valeur souvent importante du fond spectral d'un élément, dans la région d'émissions ultimes de l'élément à doser, contribue à diminuer la sensibilité. Pour réduire la valeur du fond spectral, il convient, en effet, d'abaisser le temps d'exposition; il s'ensuit une baisse du noircissement photographique, et donc de la sensibilité.

TROISIÈME PARTIE

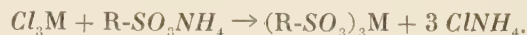
ANALYSE DES TERRES RARES FRACTIONNÉES SUR COLONNE D'ÉCHANGEURS D'IONS AUTRES APPLICATIONS

C'est ici une *application pratique et nouvelle* des spectres de flamme que nous nous proposons d'étudier. On sait les difficultés qu'offre la chimie des terres rares; qu'il s'agisse de séparation ou de dosage, ces difficultés restent étroitement liées. L'étude de la séparation de ces éléments est aujourd'hui activement poussée sur colonne d'échangeurs d'ions; cette technique semble devoir prendre une extension chaque jour plus grande. Ce sont les fractionnements de terres rares résultant d'échanges d'ions que nous allons maintenant analyser.

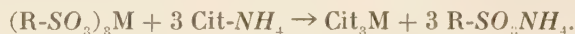
Il n'entre pas dans le cadre de ce présent travail de faire une critique, ni même un exposé, de la technique des échanges d'ions. Nous croyons cependant utile, pour la compréhension de l'étude analytique qui suivra, de rappeler sommairement le principe d'un tel fractionnement. On dispose aujourd'hui de toute une gamme d'échangeurs avec les permutites et zéolithes naturelles ou synthétiques, et les résines synthétiques : acides ou bases insolubles, formant des sels insolubles. Les résines s'avèrent maintenant les plus efficaces. Certaines permettent, soit la séparation des cations (elles sont obtenues par condensation de polyphénols avec du formol), soit la séparation des anions (elles sont alors du type amino-formol). Parmi les échangeurs de cations, la résine, la plus couramment utilisée aujourd'hui dans la séparation des terres rares, est la Dowex 50 [62]; c'est un hydrocarbure aromatique polymère, de type polystyrène sulfoné, susceptible de fixer 1,3 équivalent-gramme de cation par litre de résine; c'est là une capacité notable, propriété essentielle des échangeurs. La résine est disposée dans un tube de verre dont les dimensions varient de quelques décimètres à plusieurs mètres pour la hauteur, et de 1 à 10 cm pour le diamètre. Le mélange des terres rares, en solution sous forme de chlorure, est fixé dans le haut de la colonne. On peut schématiser la réaction d'adsorption :



Au lieu d'utiliser la résine comme ci-dessus sous forme acide, on peut l'employer sous forme ammonium :



L'élution est une suite de réactions de désorption et d'adsorption par un éluant convenable. C'est un acide faible ou un sel d'acide faible, pouvant former des complexes avec les ions adsorbés; l'équilibre d'adsorption est alors modifié et les ions sont éliminés de la colonne adsorbante d'autant plus facilement que leur adsorbabilité est plus faible et que leur tendance à former des complexes est plus grande. On utilise à cet effet des solutions de citrate d'ammonium; la réaction de désorption est schématiquement :



Une nouvelle adsorption sur la résine se traduit par la réaction inverse. Les constantes d'équilibre étant différentes pour chacun des cations rares, il en résulte une séparation à l'élution. Pour ces éléments, elle s'opère dans l'ordre de décroissance des rayons ioniques et suivant l'échelonnement des basicités du lutécium au lanthane. Le mécanisme de l'élution continue de faire l'objet de nombreuses recherches. Nous citerons ici quelques-uns des principaux travaux : Boyd [63] est l'un des premiers à séparer les terres rares sur résines synthétiques; Ketelle et Boyd [64], Tompkins et Cohn [65], Spedding et ses collaborateurs [66] proposent divers dispositifs d'échangeurs utilisant les amberlites (I.R. 1, I.R. 100, I.R. 100 H). Les conditions d'élution sont analysées en détail par Tompkins [67], par Spedding et ses collaborateurs [68-69]; ces auteurs étudient l'influence de la concentration de l'éluant, de son pH, des dimensions des particules de résine, du débit de l'éluant, de la température. Le fractionnement des éléments des terres cériques est effectué sur de faibles quantités : 0,5 à 1 g. Marinsky [70] sépare les

radio-isotopes *Nd-61* qu'il mesure au compteur de Geiger. Le contrôle radioactif sert encore à Yang Jeng Tsang [71-72] dans ses travaux relatifs à la séparation actinium-lanthane sur résine française A.C.F.I. En 1949, Spedding [73] opère des fractionnements à plus grande échelle : 20 à 50 g de terres cériques. Les chercheurs sont plus nombreux en 1950 : Higgins et Street [74] étudient l'élution europium-gadolinium-terbium-yttrium; Elroy Glarrow [75] propose une explication théorique des échanges d'ions; il effectue de nouveaux fractionnements dans les terres rares. Spedding et ses collaborateurs [76-77] poursuivent leurs travaux sur les terres cériques et étudient également le fractionnement de terres yttriques. Bock [78], Herbert Weil [79], Laurence Quill [80] dressent le bilan des récents progrès de la chimie des terres rares grâce aux échangeurs d'ions, aussi bien dans les travaux de laboratoire que dans les réalisations industrielles. Tompkins [81] a récemment analysé, du point de vue théorique, la technique des échanges d'ions dont il donne une interprétation physique; il passe en revue les principales résines synthétiques utilisées jusqu'à présent.

L'étude analytique traitée ici entre dans le cadre de ces recherches. Les produits que nous nous proposons d'étudier ont été préparés à Bellevue, au Laboratoire des Terres Rares du Centre National de la Recherche Scientifique, sous la direction de M. TROMBE.

DONNÉES ANALYTIQUES

Les tests analytiques jusqu'ici mis en œuvre sont : la spectrographie d'arc, la spectrographie d'absorption pour certains éléments, néodyme, praséodyme..., la mesure de susceptibilité magnétique, les spectres de rayons X. Si l'on excepte l'absorption, ces contrôles sont loin d'être d'intérêt quantitatif; c'est du moins l'avis de ceux qui ont utilisé ces méthodes et qui sont les mieux placés pour en faire la critique. La technique des spectres de flamme englobe à elle seule la totalité de ces éléments du scandium au lutécium à l'exception du cérium.

Les fractionnements, dont l'étude nous a été proposée, sont les suivants :

1° Fractionnement de 22,5 g de terres cériques, fixés sur colonne de résine et élués au citrate d'ammonium à 5 pour cent, à $pH = 3,1$.

2° Fractionnement de 3 g de terres cériques, élués au citrate d'ammonium à 5 pour cent, à $pH = 3,2$.

3° Fractionnement de 3 g de terres cériques,

élus au citrate d'ammonium à 5 pour cent, à $pH = 3,1$.

4° Fractionnement de 3,225 g de terres yttriques, élués au citrate d'ammonium à 5 pour cent, à $pH = 2,85$.

5° Fractionnement d'un mélange erbium-yttrium.

L'éluat est recueilli par fraction de 125 — 250 ou 500 cm³; les oxydes rares y sont précipités et séchés, pour être ensuite soumis au contrôle spectrophotométrique.

A. — ÉTUDE D'UN FRACTIONNEMENT DE 22,5 GRAMMES DE TERRES CÉRIQUES

L'échantillon provient d'une monazite enrichie en néodyme et praséodyme.

Les conditions de fractionnement sont les suivantes : une quantité de 22,5 g de substance, en solution chlorhydrique, est fixée sur résine en haut d'une colonne de 1,20 m de hauteur, et 5 cm de diamètre; l'éluant est une solution de citrate d'ammonium titrant 5 pour cent d'acide citrique, et dont le pH est amené à 3,1 par addition d'ammoniaque; l'éluat est recueilli par fractions de 500 ou 250 cm³; dans chaque fraction les oxydes rares sont séparés par précipitation.

L'examen spectral est fait sur chacune de ces fractions dont on constitue des solutions à 1 pour cent, soit 0,1 g dans 10 cm³, après attaque par la quantité juste suffisante d'acide chlorhydrique. Le spectre de flamme de chacune des fractions est photographié sur plaque sensible dans la région 5 800-9 000 Å (plaque Kodak II L), et sur plaque sensible entre 4 000 et 6 000 Å (plaque Kodak P 1 200). Le temps de pose est de 4 minutes; la largeur de fente spectrographique, 80 μ .

Examen qualitatif

Les résultats de l'examen qualitatif sont consignés au tableau IV. Les éléments étudiés sont, outre les terres rares, les métaux alcalins et alcalino-terreux. Les premières fractions notamment sont relativement chargées en sodium et en potassium. On observe même, dans la fraction 7, la présence d'alcalins rares : lithium, rubidium, césium; ces métaux peuvent au départ accompagner les éléments rares, provenir de l'éluant ou enfin du traitement chimique de précipitation des oxydes rares. S'il est difficile de tirer de cet essai une conclusion absolue, il est typique de constater la présence de sodium et de potassium, princi-

palement dans les premières fractions de l'élution; la présence de sodium est particulièrement notable dans les fractions 7 à 18, et la présence de potassium dans les fractions 7 à 31; au-delà de ces fractions ces métaux sont à l'état de traces beaucoup plus faibles. Quant au calcium, on le rencontre partout à l'état de traces sensiblement du même ordre. Les évaluations quantitatives du sodium et du potassium seront faites sur quelques fractions.

TABLEAU IV
Examen qualitatif

N° DES FRACTIONS	TERRES RARES	AUTRES ÉLÉMENTS
1 à 6	aucun précipité.	
7	<i>Sm - Eu - Gd - Y -</i> traces : <i>Dy - Yb.</i>	<i>Na - K -</i> traces : <i>Li - Rb - Cs - Ca.</i>
8	<i>Sm - Eu - Gd - Y -</i> traces : <i>Dy - Nd.</i>	<i>Na - K -</i> traces : <i>Ca.</i>
9 à 17	<i>Sm - Eu</i> et <i>Gd</i> décroissent - traces : <i>Y. Nd</i> croît.	<i>Na - K -</i> traces : <i>Ca</i> (quantités variables suivant les fractions).
18 à 24	<i>Nd.</i>	traces : <i>Na - K - Ca.</i>
25	<i>Nd -</i> traces : <i>Pr.</i>	traces : <i>Na - K - Ca.</i>
26 à 40	<i>Nd</i> décroît - <i>Pr</i> croît.	traces : <i>Na - K - Ca.</i>
41 à 45	<i>Pr.</i>	traces : <i>Na - Ca.</i>
46 à 48	<i>Pr</i> (fractions trop faibles pour être étudiées séparément).	traces : <i>Na - Ca.</i>
49 à 58	aucun précipité.	
59 à 87	<i>La.</i>	
88 à 93	aucun précipité.	
94 à 103	<i>La.</i>	

En ce qui concerne les terres rares, l'examen spectral donne déjà une idée de la place de chacune à l'élution, ainsi que la composition des fractions. Le déroulement de l'étude quantitative résultera logiquement de cet examen. En conséquence, on opère comme suit :

1° Les fractions à teneur notable en éléments rares (le spectre le montre aussitôt) seront étudiées par mesure photo-électrique directe;

2° Les fractions pour lesquelles le spectre révèle des traces d'un élément seront étudiées sur plaque photographique par comparaison à des étalons analogues. La croissance ou la décroissance régulière des noircissements spectraux montrent qu'il n'est pas utile de procéder au dosage systématique dans chacune des fractions. Une sélection judicieuse peut être rapidement opérée. Ainsi par exemple, les premières fractions 7, 8, 9, 10, 11,

les plus complexes, sont toutes étudiées alors que pour celles de 12 à 45, de composition plus simple, l'examen quantitatif peut n'être fait que toutes les deux ou trois fractions.

La figure 50, page 43, représente les spectres des fractions d'élution 7, 8, 10, 11, 13, 14, 15 dans la région 6 000-7 000 Å, la fraction 7 contient, outre du samarium et de l'yttrium, des quantités notables de sodium (doublet λ 5 890 — 5 896 Å). Les bandes *Sm* et *Y* vont en décroissant dans les fractions suivantes où le spectre du néodyme apparaît de plus en plus intense.

Dosage des terres rares

Les résultats des dosages des éléments *Y, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La*, dans les fractions étudiées, sont groupés au tableau V; ils sont exprimés pour chaque fraction en pourcentage d'oxyde rare.

TABLEAU V
Résultats (pourcentage d'oxyde rare)

N° des Fractions	Y	Gd	En	Sm	Nd	Pr	La
7	3	9	0,4	51	»	»	»
8	5	9	0,3	47,5	10	»	»
9	4,5	8	0,2	38,5	26	»	»
10	4	8	0,7	30	32	»	»
11	3	8	0,1	40	44	»	»
12	2	4	0,05	23	34,5	»	»
13	2	4	»	18,5	47	»	»
14	2	3	»	12,5	55	»	»
15	1	2	»	5	52	»	»
16	»	2	»	3	58	»	»
18	»	1	»	1	70	»	»
20	»	»	»	»	70	»	»
22	»	»	»	»	71,5	»	»
25	»	»	»	»	70	1,5	»
28	»	»	»	»	70	5	»
31	»	»	»	»	62	18	»
34	»	»	»	»	47	45	»
37	»	»	»	»	35	61	»
39	»	»	»	»	10	88	»
41	»	»	»	»	1	98	»
60	»	»	»	»	»	»	75
64	»	»	»	»	»	»	95
68	»	»	»	»	»	»	95
72	»	»	»	»	»	»	95
76	»	»	»	»	»	»	95
80	»	»	»	»	»	»	95
84	»	»	»	»	»	»	95
95	»	»	»	»	»	»	95
99	»	»	»	»	»	»	95
102	»	»	»	»	»	»	95

Les traces d'ytterbium et de dysprosium, décelées dans les premières fractions, sont notées au tableau VI.

TABLEAU VI

N ^{os} DES FRACTIONS	Yb	Dy
7	0,05	1,5
8	0	0,5
9	0	0

La présence possible de cérium, à l'état de traces, dans les fractions 41 à 48 ne peut être étudiée par spectrographie de flamme.

Les étalons sont des oxydes de formule théorique M_2O_3 , obtenus par calcination des hydroxydes ou des oxalates. En fait, il est difficile d'affirmer l'exactitude d'une telle formule : les métaux rares pouvant donner parfois plusieurs oxydes, on ne peut prétendre affirmer la teneur absolue de l'oxyde en métal. Cette même remarque s'applique aux oxydes fractionnés. Ce problème d'étalonnage d'ordre interne se trouverait résolu avec l'emploi d'étalons de formule bien connue. Les résultats restent comparativement exacts.

Dosage des métaux K, Na

Le dosage a été fait sur les mêmes fractions; les résultats (K-Na) sont donnés, en pourcentage de métal, au tableau VII.

TABLEAU VII

N ^o DES FRACTIONS	K	Na
7	2,4	6,1
8	0,5	8,0
9	0,8	6,1
10	0,5	7,4
11	0,5	0,15
12	9,0	0,5
13	2,4	0,2
14	1,5	5,0
15	5,6	5,7
16	1,0	5,4
18	0,6	2,4
20	5,5	0,5
22	1,1	0,1
25	2,2	»
28	1,1	»
31	1,4	»
34 à 103	0,1	»

Représentation graphique de l'élution

Les résultats de dosage de terres rares peuvent être traduits en concentration relativement à chaque fraction d'éluat; nous l'exprimerons ici en microgramme d'oxyde rare par centimètre cube d'éluat. Les résultats sous cette nouvelle forme sont notés au tableau VIII. Dans la colonne 1 figure la

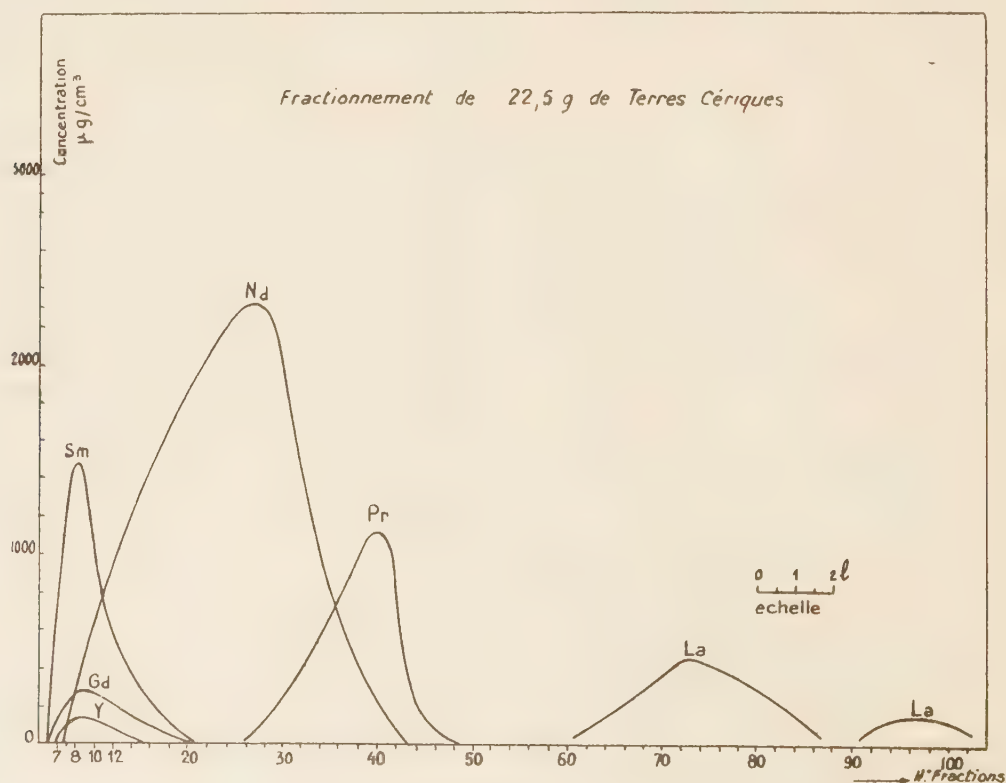


Fig. 47.

quantité, en gramme, du produit séparé par précipitation de l'éluat citrique; la colonne 2 comporte les volumes de chaque fraction recueillie, et la colonne 3 la concentration totale (en μg par cm^3) de produit isolé de chaque fraction; enfin dans les colonnes 4 à 10 sont inscrites les concentrations (en μg par cm^3) des oxydes de *Y*, *Gd*, *Eu*, *Sm*, *Nd*, *Pr*, *La*.

Les courbes d'éluion de chacun de ces produits sont tracées sur le même graphique de la figure 47 :

— en abscisses : volume d'éluat (en litres).

— en ordonnées : concentration des oxydes (en μg par cm^3).

Les indications analytiques du tableau VIII ne permettent pas toujours un tracé régulier des courbes d'éluion (particulièrement pour le néodyme). Cette allure irrégulière de l'éluion s'explique facilement par le fait que le fractionnement n'a pu être mené de façon continue : les interruptions et les reprises de l'éluion sont bien

la cause de l'allure parfois anormale de la suite des résultats. Les courbes tracées figure 47 ne cherchent qu'à rendre compte de l'éluion des éléments les uns par rapport aux autres, et ne tiennent donc pas compte de ces anomalies apparentes.

Remarque.

Ces courbes sont bien représentatives du fractionnement opéré par échange d'ions. Il est à souligner l'ordre d'éluion des éléments suivant la décroissance de leur poids atomique, exception faite pour l'yttrium dont la basicité doit intervenir dans le lieu d'éluion. Nous n'entreprendrons pas ici une critique de la technique des échanges d'ions ni même des résultats obtenus dans ce cas particulier : les remarques qui vont être faites ne peuvent concerner que la méthode analytique aboutissant au tracé de la courbe d'éluion. On pourrait songer à figurer la courbe de l'éluion

TABLEAU VIII

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N° DES FRACTIONS	POIDS FRACTIONS <i>g</i>	VOLUMES FRACTIONS cm^3	CONC. $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	<i>Y</i>	<i>Gd</i>	<i>Eu</i>	<i>Sm</i>	<i>Nd</i>	<i>Pr</i>	<i>La</i>
7	0,66	500	1 320	40	120	5,3	670	»	»	»
8	1,56	500	3 110	155	280	9,3	1 480	311	»	»
9	0,81	250	3 240	146	260	6,4	1 250	840	»	»
10	0,83	250	3 320	133	266	3,3	1 000	1 070	»	»
11	0,47	250	1 880	56	250	1,8	750	830	»	»
12	0,63	250	2 520	50	101	1,2	580	875	»	»
13	0,54	250	2 200	44	88	»	405	1 030	»	»
14	0,61	250	2 440	48	73	»	306	1 350	»	»
15	1,03	250	4 120	41	82	»	206	2 150	»	»
16	0,84	250	3 360	»	67	»	100	1 950	»	»
18	0,52	250	2 080	»	20	»	21	1 450	»	»
20	0,44	250	1 760	»	»	»	»	1 400	»	»
22	0,55	250	2 200	»	»	»	»	1 600	»	»
25	0,84	250	3 360	»	»	»	»	2 360	50	»
28	0,55	250	2 200	»	»	»	»	1 540	110	»
31	0,69	250	2 760	»	»	»	»	1 700	495	»
34	0,40	250	1 600	»	»	»	»	750	720	»
37	0,45	250	1 800	»	»	»	»	630	1 100	»
39	0,28	250	1 120	»	»	»	»	112	1 000	»
41	0,12	250	480	»	»	»	»	5	470	»
42	0,06	250	240	»	»	»	»	»	230	»
60	0,01	250	40	»	»	»	»	»	»	30
66	0,05	250	200	»	»	»	»	»	»	190
69	0,07	250	280	»	»	»	»	»	»	265
72	0,12	250	480	»	»	»	»	»	»	455
76	0,07	250	200	»	»	»	»	»	»	190
84	0,04	250	160	»	»	»	»	»	»	150
95	0,05	250	200	»	»	»	»	»	»	190
99	0,04	250	160	»	»	»	»	»	»	150
102	0,03	250	120	»	»	»	»	»	»	110

totale des produits séparés de chaque fraction par précipitation; il devrait logiquement en résulter une courbe au tracé régulier, présentant des maxima à l'endroit d'éluion des éléments venant seuls ou groupés. En fait, il apparaît, d'après les données notées au tableau VIII, colonne 3, une éluion parfois assez irrégulière dont l'explication vient d'être fournie, et à laquelle s'ajoutent les perturbations dues à la présence désordonnée de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Sans vouloir approfondir ces résultats, nous les soulignons cependant puisqu'ils permettent de dégager immédiatement les précautions à prendre en vue d'une éluion plus rationnelle aboutissant à des produits de plus haute pureté.

Sensibilité — précision

En ce qui concerne les mesures photo-électriques directes, la précision est celle du récepteur, compte tenu des interférences de fond spectral d'un élément sur l'autre, et l'erreur ne dépasse pas 3 pour cent. Ces mesures sont commodément faites à partir de solution titrant 0,05 à 0,5 pour cent d'oxyde rare. Dans le dosage spectrophotographique de traces d'éléments, la précision est fonction de la concentration de l'élément, mais alors ce qui importe c'est beaucoup plus l'appréciation de l'ordre de grandeur de l'élément présent que la précision de son dosage. La concentration minimum décelable varie avec les éléments comme il a été signalé; elle reste en général, pour les mélanges complexes, de l'ordre de 25 à 50 μg par cm^3 , ce qui correspond, pour des solutions à 1 pour cent d'oxyde, à 0,25 — 0,5 g pour 100 g d'oxyde, ceci pour le gadolinium, le samarium et le néodyme; le praséodyme est relativement moins sensible : 100 μg par cm^3 ; le lanthane, par son système de bandes λ 7 100 — 8 000 Å peut être dosé à des concentrations de 5 à 10 μg par cm^3 . On pourrait songer à atteindre les éléments à des concentrations encore moindres; nous avons déjà exposé les raisons limitant la sensibilité des dosages, et nous n'y reviendrons pas ici. Une sensibilité, permettant d'évaluer 0,5 pour cent d'un élément dans celui voisin, est déjà là un renseignement précieux dans le contrôle d'un fractionnement par échanges d'ions.

B. — FRACTIONNEMENTS DE 3 GRAMMES DE TERRES CÉRIQUES

Nous étudierons ici deux fractionnements de terres cériques, opérés dans des conditions analogues, où seul le pH de l'éluant diffère. Il y a là, en effet, un moyen sensible de modifier une

élution. L'examen des spectres de flamme des fractions recueillies dans chaque essai montrera qu'une faible variation du pH de l'éluant peut entraîner une séparation très sensiblement différente.

Les échantillons traités proviennent d'une monazite qui, après élimination du cérium, a subi une séparation basique en quatre fractions. Les essais ont été effectués sur la deuxième fraction, particulièrement enrichie en néodyme et en praséodyme, mais appauvrie en samarium et en lanthane. Les éléments du groupe yttrique n'y sont qu'à l'état de traces.

Les essais portent sur 3 g de produit, la solution des chlorures (50 cm^3) étant disposée en haut d'une colonne de résine Dowex 50 (longueur 120 cm, diamètre 5 cm). Deux fractionnements (A et B) ont été faits à pH = 3,2 et 3,1.

Fractionnement A

L'éluant est une solution de citrate d'ammonium à 5 pour cent d'acide citrique, le pH initial = 3,2; l'éluion se présente de la manière suivante :

- 6 fractions de 500 cm^3 dépourvues de toute terre rare.
- 3 fractions de 500 cm^3 avec terres rares.
- 5 fractions de 250 cm^3 avec terres rares.
- 10 fractions de 125 cm^3 avec terres rares.
- 8 fractions de 250 cm^3 avec terres rares.
- 1 fraction de 250 cm^3 sans terre rare.

Après augmentation du pH à 3,4, l'éluion se poursuit :

- 3 fractions de 250 cm^3 dépourvues de terre rare.
- 11 fractions de 250 cm^3 contenant le reste des terres rares.

En résumé : à pH = 3,2, la totalité des terres rares est éluee dans le volume total de 6 litres; à pH = 3,4 le reste des terres rares est élue par 2,750 litres.

Fractionnement B

Le pH initial de l'éluant est 3,1 et les autres conditions sont semblables à celles du fractionnement A. Les fractions recueillies à l'éluion sont les suivantes :

- 8 fractions de 500 cm^3 dépourvues de terre rare.
- 2 fractions de 500 cm^3 avec terres rares.
- 1 fraction de 250 cm^3 avec terres rares.
- 2 fractions de 250 cm^3 sans terre rare.
- 29 fractions de 250 cm^3 avec terres rares.
- 1 fraction de 250 cm^3 sans terre rare.

Ici intervient l'augmentation du pH à 3,4, et l'éluat se poursuit :

- 3 fractions de 500 cm³ avec terres rares.
- 3 fractions de 500 cm³ sans terre rare.

En résumé : le volume d'éluat des terres rares se répartit de la façon suivante : 9 litres à pH = 3,1, 1,5 litre à pH = 3,4.

Il faut déjà noter un étalement à l'éluat lorsque le pH de l'éluant diminue. L'étude spectrale va rendre compte quantitativement de ces deux éluatons. L'étude que nous exposons maintenant aboutira logiquement encore aux tracés des courbes d'éluat de ces deux fractionnements; les conclusions concernant le pH d'éluat en résulteront conformément aux exigences.

Spectres de flamme des fractions

Dans la mesure du possible les spectres sont photographiés à partir de solutions titrant pour chacune des fractions, 50 mg dans 10 cm³. Les plaques sensibles sont encore les plaques P 1200 pour la région spectrale 4 000 — 6 000 Å, et les plaques Kodak II L pour la région 6 000 — 9 000 Å. Le temps de pose est de 4 minutes, la largeur de fente spectrographique : 80 μ.

Les résultats qualitatifs sont groupés aux tableaux IX et X.

TABLEAU IX

Fractionnement A

N° DES FRACTIONS	TERRES RARES	AUTRES ÉLÉMENTS
1 à 6	aucun précipité.	
7	Y - Gd - Sm - Eu. traces Yb - Tb - Dy.	traces : K - Na - Ca.
8	Y - Gd - Sm - Eu. traces Dy.	traces : K - Na - Ca.
9	Y - Gd - Sm.	traces : K - Na - Ca.
10	Gd - Sm. traces Nd.	traces : K - Na - Ca.
11	Nd - traces Gd - Sm.	traces : Ca.
12 à 16	Nd.	traces : Ca.
27	Nd - traces Pr.	traces : Ca.
28 à 30	Nd - Pr.	traces : Ca.
31-32	Pr.	traces : Ca.
33 à 44	aucun précipité.	
45 à 56	La.	

Sur la figure 51 (p. 43) sont photographiés les spectres des fractions d'éluat n° 8, 9, 10 et 11. Le spectre 8 montre la présence de samarium et yttrium

avec des traces de sodium (5 890 — 5 896 Å). La transition Sm — Nd est ici beaucoup plus rapide qu'au fractionnement précédent (fig. 50) puisque la fraction n° 11 ne contient plus que du Nd comme élément rare.

TABLEAU X

Fractionnement B

N° DES FRACTIONS	TERRES RARES	AUTRES ÉLÉMENTS
1 à 8	aucun précipité.	
9	Y - Gd - Sm - Eu. traces : Yb - Tb - Dy.	Na - K traces : Ca - Li.
10	Y - Gd - Sm - Eu.	Na - K traces : Ca - Li.
11	Y - Gd - Sm.	Na - K traces : Ca - Li.
12-13	aucun précipité.	
14 à 26	Nd.	quantités variables : Na - K.
27-28	Nd - traces Pr.	traces : Na - K - Ca.
29-30	Nd - Pr.	traces : Na - K - Ca.
31 à 42	Pr.	traces : Na - K - Ca.
43 à 58	aucun précipité.	
59 à 61	La.	traces : Ca.

Etude quantitative

On remarque encore ici dans certains spectres la présence d'éléments alcalins et alcalino-terreux. Dans le fractionnement A ces métaux sont à l'état de traces :

Sodium : dans toutes les fractions étudiées, traces inférieures à 0,1 pour cent.

Calcium : dans toutes les fractions étudiées, traces inférieures à 0,1 pour cent.

TABLEAU XI

N° DES FRACTIONS	Na	K	Ca
9	4,4	1,2	0,1
10	15,6	0,1	0,1
11	16	1,6	0,1
15-16	24	1,3	0,1
18	12,5	0,1	0,1
20	2,4	0,1	0,1
22-23-25	0,1	0,1	0,1
27	0,1	3,0	0,1
28	0,1	0,4	0,1
30-31	0,1	0,1	0,1
34 à 37	0,1	0,1	0,1
38 à 60	0,1	0,1	0,1
61	0,1	0,1	0,1

Potassium : fraction 7 — 0,4 pour cent.

»	8 — 1,0	»
»	9 — 0,5	»
»	16 — 11,0	»
»	28 — 0,6	»

dans les autres fractions, traces de l'ordre de 0,1 pour cent au maximum.

Dans le *fractionnement B* on note des quantités notables de sodium, de potassium et de calcium dans les premières fractions; les résultats en pourcentage sont notés au tableau XI.

Dosage des terres rares

Les éléments rares rencontrés dans ces deux fractionnements sont, dans le groupe yttrique : *Y — Yb — Tb — Dy — Gd*, présents ici en faibles quantités, et dans le groupe cérique : *Sm — Nd — Pr — La*. Ils ont été dosés comme dans les essais précédents; les tableaux XII et XIII contiennent les résultats des éléments du groupe cérique, du gadolinium et de l'yttrium. Les résultats concernant l'ytterbium, le terbium et le dysprosium, éléments trouvés dans les toutes premières fractions, sont groupés aux tableaux XIV et XV.

Tous les résultats sont notés en pourcentage d'oxyde rare dans chaque fraction.

TABLEAU XII
Fractionnement A

N° des Fractions	Y	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	La
7	5	20	0,6	28	»	»	»
8	4	38,2	0,3	53,5	»	»	»
9	3	33	»	55	1	»	»
10	»	5	»	20	65	»	»
11	»	»	»	»	70	»	»
12	»	»	»	»	73	»	»
14	»	»	»	»	76	»	»
16	»	»	»	»	71	»	»
18	»	»	»	»	71	»	»
20	»	»	»	»	70	»	»
22	»	»	»	»	71	»	»
25	»	»	»	»	84	»	»
27	»	»	»	»	85	»	»
28	»	»	»	»	85	6	»
29	»	»	»	»	39	51	»
30	»	»	»	»	1	90	»
31	»	»	»	»	»	5	»
46	»	»	»	»	»	»	90
49	»	»	»	»	»	»	98
52	»	»	»	»	»	»	98

TABLEAU XIII
Fractionnement B

N° des Fractions	Y	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	La
9	4	36	0,7	46	»	»	»
10	3	28	0,2	47,5	»	»	»
11	2	26	»	53,5	»	»	»
14	»	»	»	»	30	»	»
15	»	»	»	»	34	»	»
18	»	»	»	»	39,5	»	»
20	»	»	»	»	75	»	»
22	»	»	»	»	90	»	»
23	»	»	»	»	90	»	»
25	»	»	»	»	87	»	»
27	»	»	»	»	73	»	»
28	»	»	»	»	59,5	35	»
30	»	»	»	»	1	91	»
31	»	»	»	»	»	91	»
34	»	»	»	»	»	91	»
36	»	»	»	»	»	91	»
38	»	»	»	»	»	91	»
40	»	»	»	»	»	91	»
41	»	»	»	»	»	91	»
60	»	»	»	»	»	»	95
61	»	»	»	»	»	»	95
62	»	»	»	»	»	»	»

TABLEAU XIV
Fractionnement A

N° DES FRACTIONS	Yb	Tb	Dy
7	1,5	12	31,5
8	»	0,5	1

TABLEAU XV
Fractionnement B

N° DES FRACTIONS	Yb	Tb	Dy
9	0,2	2	5
10	»	»	»

Représentations graphiques des éluions

Les résultats de dosage, traduits en concentration relativement à chaque fraction d'éluat, sont notés aux tableaux XVI à XIX; ils sont encore exprimés en μg d'oxyde rare par cm^3 . Les éléments du groupe yttrique : *Yb*, *Dy*, *Tb*, trouvés à l'état de

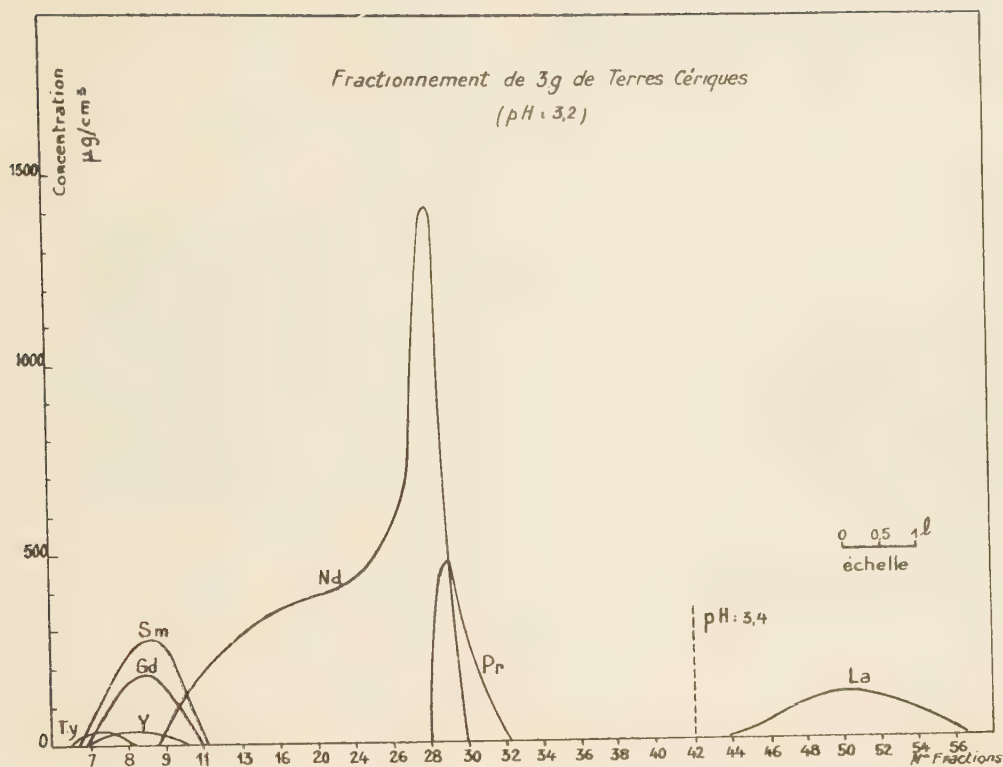


FIG. 48.

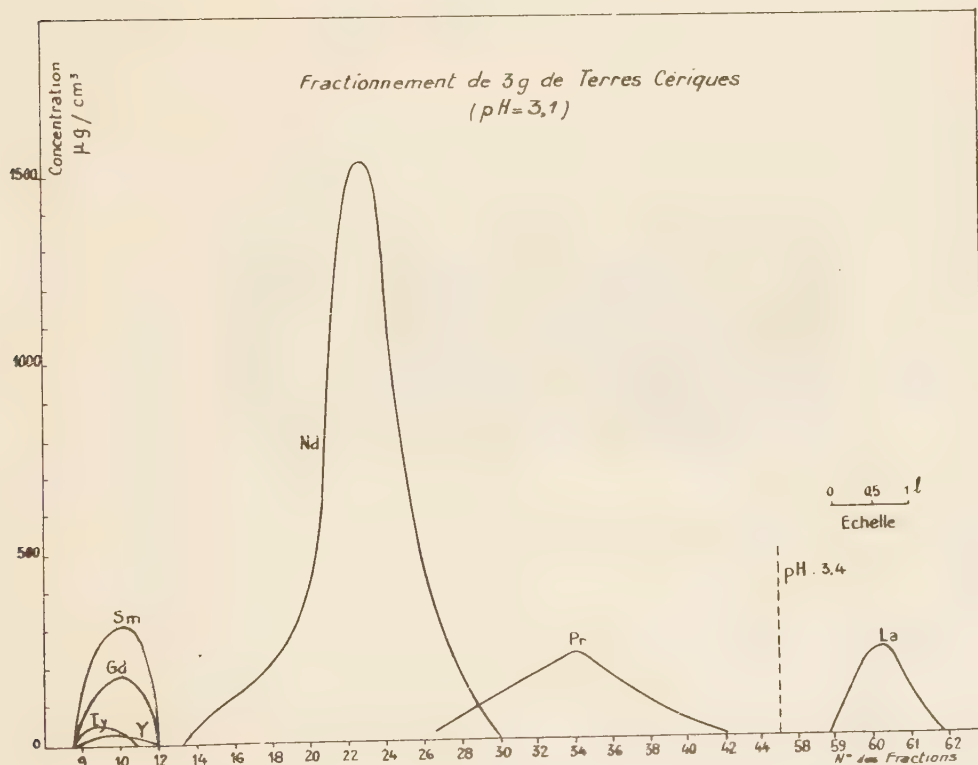


FIG. 49.

traces dans les premières fractions sont notés aux tableaux XVI et XVII. Les autres éléments : Y, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La, sont groupés aux tableaux XVIII et XIX.

TABLEAU XVI
Fractionnement A

N° DES FRACTIONS	Yb	Dy	Tb
7	0,6	13	5
8	»	0,4	0,2

TABLEAU XVII
Fractionnement B

N° DES FRACTIONS	Yb	Dy	Tb
9	0,6	15	6
10	»	»	»

Les courbes d'éluion sont toujours définies par les coordonnées suivantes :

En ordonnées : concentrations des fractions d'éluat (en μg d'oxyde rare par cm^3).

En abscisses : volumes d'éluat (en litres).

Ces courbes sont représentées sur les figures 48 et 49. Leur tracé ne suit pas rigoureusement les résultats précédents puisque chaque fractionnement, mené de façon discontinue, aboutit encore à une éluion parfois irrégulière.

On peut ici souligner la contribution apportée par la *spectrophotométrie de flamme* aux contrôles de tels fractionnements. L'examen comparatif des deux courbes d'éluion rend bien compte de l'effet du pH dans la séparation des éléments voisins. Si le passage du pH de 3,2 à 3,1 n'améliore pratiquement pas la séparation des éléments lourds : Yb, Tb, Dy, Gd, Eu, Sm, la séparation Sm, Nd est pratiquement obtenue; les traces possibles de néodyme dans les dernières fractions de samarium, tout comme celles de samarium dans les premières fractions de néodyme, sont inférieures aux limites de sensibilité de la méthode, soit 0,5 pour cent. Au-dessous de cette limite existe une incertitude

TABLEAU XVIII
Fractionnement A

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N° DES FRACTIONS	POIDS FRACTIONS g	VOLUMES FRACTIONS cm^3	CONC. $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Y	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	La
7	0,02	500	40	2	8	0,3	11	»	»	»
8	0,21	500	420	17	160	1,3	220	4	»	»
9	0,215	500	430	13	142	»	238	4	»	»
10	0,06	250	240	»	12	»	43	156	»	»
11	0,09	250	360	»	»	»	»	252	»	»
12	0,09	250	360	»	»	»	»	262	»	»
14	0,09	250	360	»	»	»	»	274	»	»
16	0,06	125	480	»	»	»	»	340	»	»
18	0,045	125	360	»	»	»	»	255	»	»
20	0,09	125	540	»	»	»	»	377	»	»
22	0,055	125	440	»	»	»	»	312	»	»
25	0,12	250	360	»	»	»	»	302	»	»
27	0,21	250	840	»	»	»	»	712	»	»
28	0,40	250	1 660	»	»	»	»	1 420	100	»
29	0,25	250	1 000	»	»	»	»	390	510	»
30	0,06	250	240	»	»	»	»	25	216	»
31	0,04	250	160	»	»	»	»	»	152	»
33	0	250	0	»	»	»	»	»	»	»
44	0	250	0	»	»	»	»	»	»	»
46	0,01	250	40	»	»	»	»	»	»	36
49	0,035	250	140	»	»	»	»	»	»	137
52	0,025	250	100	»	»	»	»	»	»	98
54	0,015	250	60	»	»	»	»	»	»	59

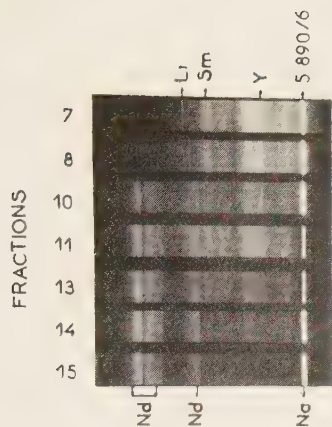


FIG. 50. — Spectres de quelques fractions de l'élution samarium-néodyme (22,5 g de terres cériques).

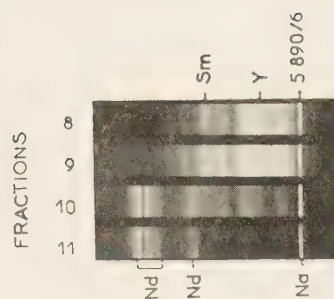


FIG. 51. — Spectres de quelques fractions de l'élution samarium-néodyme (3 g de terres cériques).

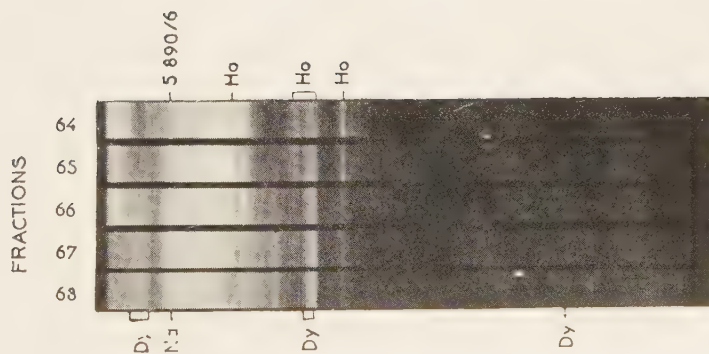


FIG. 52. — Spectres de quelques fractions de l'élution holmium-dysprosium.

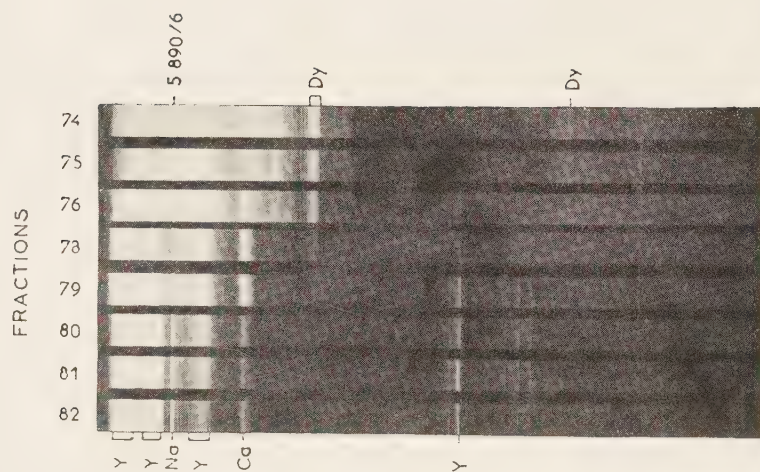


Fig. 53. Spectres de quelques fractions de l'élution dysprosium-yttrium.

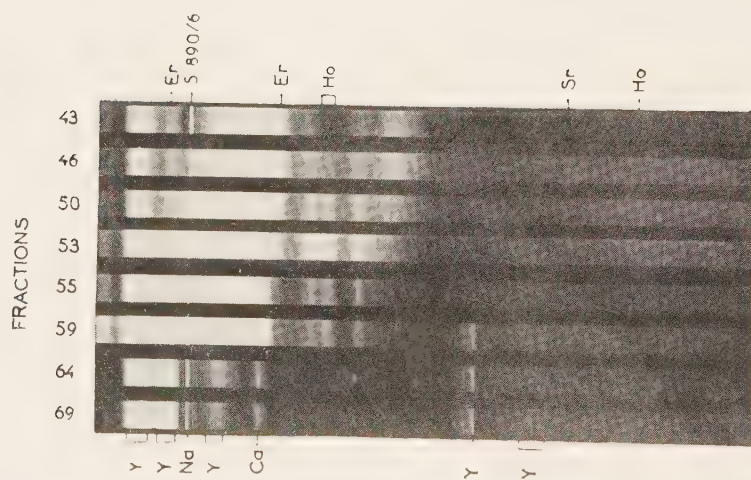


Fig. 54. Spectres de quelques fractions de l'élution erbium-holmium-yttrium.

TABLEAU XIX
Fractionnement B

N° DES FRACTIONS	1 POIDS FRACTIONS g	2 VOLUMES FRACTIONS cm ³	3 CONC. g/cm ³	4 Y	5 Gd	6 Lu	7 Sm	8 Nd	9 Pr	10 La
9	0,16	500	320	13	115	2,2	118	"	"	"
10	0,33	500	660	20	185	1,2	314	"	"	"
11	0,135	250	540	11	141	"	290	"	"	"
12	0	250	0	"	"	"	"	"	"	"
13	0	250	0	"	"	"	"	"	"	"
14	0,085	250	340	"	"	"	"	102	"	"
15	0,095	250	380	"	"	"	"	130	"	"
18	0,06	250	240	"	"	"	"	95	"	"
20	0,07	250	280	"	"	"	"	210	"	"
22	0,33	250	1 320	"	"	"	"	1 190	"	"
23	0,44	250	1 760	"	"	"	"	1 580	"	"
25	0,15	250	600	"	"	"	"	520	"	"
27	0,12	250	480	"	"	"	"	350	"	"
28	0,05	250	200	"	"	"	"	119	70	"
30	0,02	250	80	"	"	"	"	1	73	"
31	0,04	250	160	"	"	"	"	"	145	"
34	0,06	250	240	"	"	"	"	"	218	"
36	0,04	250	160	"	"	"	"	"	145	"
38	0,04	250	160	"	"	"	"	"	145	"
40	0,02	250	80	"	"	"	"	"	72	"
41	0,01	250	40	"	"	"	"	"	36	"
43 à 58	0	250	0	"	"	"	"	"	"	"
60	0,125	500	250	"	"	"	"	"	"	240
61	0,07	500	140	"	"	"	"	"	"	133
62	0	0	0	"	"	"	"	"	"	"

déjà soulignée et devant laquelle la méthode paraît inefficace; nous envisagerons plus loin le palliatif à cette insuffisante sensibilité. Notons encore l'amélioration de la séparation néodyme-praséodyme qui se traduit, d'ailleurs, par un étalement à l'élution. La fraction 27 (*fractionnement B*) révèle des traces de praséodyme de l'ordre de 1 pour cent, limite inférieure accessible dans le dosage de cet élément. La fraction 31 est un oxyde de praséodyme où le néodyme est inférieur à 0,5 pour cent. La séparation praséodyme-lanthane ne semble pas présenter de difficultés, puisqu'il faut un éluant de pH plus élevé pour amener le lanthane dans les dernières fractions. La présence de cérium à l'état de traces possibles, probablement dans les dernières fractions du praséodyme, ne peut être étudiée par spectrophotométrie de flamme.

C. — FRACTIONNEMENT DE TERRES YTTRIQUES

L'échantillon provient d'un mélange de minerais séparé en quatre fractions par précipitation basique; c'est la première fraction riche en terres

yttriques qui est traitée par échange d'ions. Une quantité de 3,225 g d'oxyde, en solution sous forme de chlorures, est fixée sur colonne de résine Dowex 50; l'éluant est toujours du citrate d'ammonium à 5 pour cent d'acide citrique, à pH = 2,80 puis 2,85. L'éluat est recueilli par fractions de 250 ou 500 cm³ dont les oxydes rares sont séparés par précipitation. Les solutions destinées à l'étude spectrale sont en général à 0,2 pour cent (20 mg dans 10 cm³). Les spectres sont photographiés sur les types de plaques déjà utilisées. Le temps de pose est de 3 minutes, la largeur de fente : 80 μ. La recherche de traces d'élément pourra nécessiter une pose plus longue (5 à 10 minutes).

Le pH de l'éluant, initialement 2,80, s'est révélé insuffisant et a dû être porté à 2,85 pour amener les éléments les plus lourds du groupe yttrique. Les résultats qualitatifs de l'examen spectral sont groupés au tableau XX. On assiste là encore à l'élution des éléments dans l'ordre de la décroissance de leur poids atomique. En ce qui concerne leur spectre de flamme, il convient encore de remarquer que *le lieu de leurs principales émissions de bandes se déplace du bleu au rouge suivant*

le même ordre des éléments. Cette régularité dans les propriétés physico-chimiques de cette série d'éléments n'est pas sans compliquer parfois le dosage spectral, et la multiplicité des bandes rencontrées dans les spectres des éléments du groupe yttrique implique un examen spectral approfondi; on peut même avoir recourt à l'enregistrement photographique du spectre dans la région intéressée. Les spectres de la figure 52 sont ceux des fractions 64 à 68, lieu d'éluion holmium-dysprosium. Ils rendent bien compte de la transition obtenue à l'éluion; la fraction 64 est de l'holmium contenant des traces de sodium et de calcium, la fraction 68, du dysprosium.

TABLEAU XX
Examen qualitatif

N° DES FRACTIONS	TERRES RARES	AUTRES ÉLÉMENTS
1 à 32	aucun précipité.	
33-34	Yb - traces Lu.	Na - K - traces : Ca.
35-36	Yb.	Na - K - traces : Ca.
37 à 40	Yb.	
41 à 45	aucun précipité.	Ca - traces : Na - K.
47-48	Tu.	
49 à 54	aucun précipité.	
55 à 60	Er.	
61	Er.	
62	Er - Ho.	
63-64	Ho - traces : Er.	
65-66	Ho.	
67-68	Ho - Dy.	traces : Na - K - Ca,
69	Dy - traces : Ho.	variables suivant
70 à 72	Dy.	les fractions.
73 à 75	Dy - traces : Tb.	
76 à 83	Dy - Tb - Y.	
84 à 86	Y - traces : Tb - Dy.	
87 à 99	Y.	

Les spectres de la figure 53 montrent la fin de l'éluion du dysprosium et le commencement de l'éluion de l'yttrium; ce sont les spectres des fractions 74 à 82. La fraction 74 est de l'oxyde de dysprosium renfermant de faibles traces d'oxyde de terbium présentes aussi dans les fractions suivantes. Le dysprosium décroît régulièrement dans les fractions 75 à 81. Ces fractions contiennent par contre des quantités croissantes d'yttrium; la fraction 82 est pratiquement dépourvue de toute autre terre rare.

Dosage des terres rares

Les étalons sont des oxydes, purifiés au mieux, mais qui ne sont pas toujours dépourvus de toutes traces de certains éléments rares tel l'yttrium.

Le tableau XXI rend compte de la composition de chaque fraction étudiée, en pourcentage d'oxyde rare. Certaines fractions contiennent encore des traces notables d'alcalins ou d'alcalino-terreux, souvent introduites lors de la précipitation des oxydes rares. Nous n'entreprendrons pas ici des dosages qui seraient en tous points analogues à ceux des fractionnements déjà traités.

TABLEAU XXI

N° DES FRACTIONS	Lu	Yb	Tu	Er	Ho	Dy	Tb	Y
33-34	traces	65	»	»	»	»	»	»
35-36	»	90	»	»	»	»	»	»
37-38	»	90	»	»	»	»	»	»
39-40	»	91	»	»	»	»	»	»
47-48	»	»	55	»	»	»	»	»
56	»	»	»	80	»	»	»	»
59	»	»	»	81	»	»	»	»
61	»	»	»	81	»	»	»	»
63	»	»	»	75	8	»	»	»
64	»	»	»	4	80	»	»	»
65	»	»	»	1	85	3	»	»
66	»	»	»	»	80	7	»	»
67	»	»	»	»	28	61	»	»
68	»	»	»	»	12	71	»	»
69	»	»	»	»	5	78	»	»
71	»	»	»	»	»	90	»	»
73	»	»	»	»	»	88	1	»
74	»	»	»	»	»	88	2	»
75	»	»	»	»	»	83	3	5
76	»	»	»	»	»	75	5	10
77	»	»	»	»	»	67	7	22
78	»	»	»	»	»	38	8	45
79	»	»	»	»	»	26	10,5	62
80	»	»	»	»	»	13	8	70
81	»	»	»	»	»	7,5	4,5	77
82	»	»	»	»	»	5	3	80
83	»	»	»	»	»	4	2,5	84
85	»	»	»	»	»	»	1	90
88	»	»	»	»	»	»	»	92
91	»	»	»	»	»	»	»	92
94	»	»	»	»	»	»	»	95
97	»	»	»	»	»	»	»	95
98	»	»	»	»	»	»	»	»

Représentation graphique de l'éluion

Les résultats des dosages des terres rares, pour chaque fraction recueillie (exprimée en μg d'oxyde rare par cm^3 d'éluat) sont notés au tableau XXII; dans la colonne 1 figurent les poids en gramme de produit rare isolé de chaque fraction citrique dont les volumes sont respectivement inscrits dans la colonne 2, la colonne 3 contient les concentrations totales de chaque fraction (en μg par cm^3), et les colonnes 4 à 11, les concentrations des éléments Lu, Yb, Tu, Er, Ho, Dy, Tb et Y. Les

TABLEAU XXII

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
N ^o DES FRACTIONS	POIDS FRACTIONS g	VOLUMES FRACTIONS cm ³	CONC. g/cm ³	Lu	Yb	Tu	Er	Ho	Dy	Tb	Y
33 - 34	0,11	500	220	traces	143	"	"	"	"	"	"
35 - 36	0,05	500	100	"	90	"	"	"	"	"	"
37 - 38	0,055	500	110	"	100	"	"	"	"	"	"
39 - 40	0,04	500	80	"	72	"	"	"	"	"	"
41 à 46	0	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
47 - 48	0,015	1 000	15	"	"	8	"	"	"	"	"
49 à 55	0	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
56	0,025	500	50	"	"	"	40	"	"	"	"
59	0,03	500	60	"	"	"	48,5	"	"	"	"
61	0,02	250	80	"	"	"	65	"	"	"	"
63	0,015	250	60	"	"	"	45	5	"	"	"
64	0,02	250	80	"	"	"	3	64	"	"	"
65	0,02	250	80	"	"	"	1	68	2,5	"	"
66	0,02	250	80	"	"	"	"	64	5,5	"	"
67	0,025	250	100	"	"	"	"	28	61	"	"
68	0,03	250	120	"	"	"	"	14	85	"	"
69	0,03	250	120	"	"	"	"	6	93	"	"
71	0,05	250	200	"	"	"	"	"	180	"	"
73	0,04	250	160	"	"	"	"	"	141	1,5	"
74	0,04	250	160	"	"	"	"	"	141	3	"
75	0,035	250	140	"	"	"	"	"	116	4	7
76	0,025	250	100	"	"	"	"	"	75	5	10
77	0,03	250	120	"	"	"	"	"	80	8,5	26
78	0,025	250	100	"	"	"	"	"	38	8	45
79	0,02	250	80	"	"	"	"	"	21	8,5	50
80	0,025	250	100	"	"	"	"	"	13	8	70
81	0,035	250	140	"	"	"	"	"	10,5	6,5	108
82	0,035	250	140	"	"	"	"	"	7	4	112
83	0,04	250	160	"	"	"	"	"	6,5	4	135
85	0,075	250	300	"	"	"	"	"	"	3	280
88	0,145	250	580	"	"	"	"	"	"	"	530
91	0,115	250	460	"	"	"	"	"	"	"	423
94	0,155	250	620	"	"	"	"	"	"	"	590
97	0,07	250	280	"	"	"	"	"	"	"	265
99	0	250	0	"	"	"	"	"	"	"	"

courbes représentatives de l'élution sont tracées figure 55 :

— en abscisses : volumes d'éluat (en litres).

— en ordonnées : concentrations des oxydes (en μg par cm³).

Les traces très faibles de lutécium dans la fraction 33 peuvent laisser supposer que cet élément soit passé en partie dans les fractions antérieures où, trop dilué, il n'eût pu être isolé par précipitation.

Si les premiers éléments venus à l'élution sont bien séparés (Yb, Tu, Er), il n'en est plus de même de la suite Er, Ho, Dy, Tb et Y, qui, bien qu'arrivant dans l'ordre de la classification, sont rarement isolés purs; le présent contrôle doit permettre précisément de dégager les nouvelles conditions d'échanges d'ions en vue d'un meilleur fractionnement.

Ce traitement, qui a encore été mené de façon discontinue, aboutit, comme dans les essais précédents, à une élution assez irrégulière dont il n'a pas été tenu compte dans le tracé des courbes.

D. — FRACTIONNEMENT ERBIUM-YTTRIUM

Une fraction de 3,208 g de terres yttriques, enrichie en erbium et yttrium, par précipitation basique, est traitée sur colonne d'échangeurs d'ions dans les conditions suivantes :

éluant : citrate d'ammonium à 5 pour cent d'acide citrique.

pH = 2,80.

résine : Dowex 50.

colonne : hauteur 1,20 m, diamètre 5 cm.

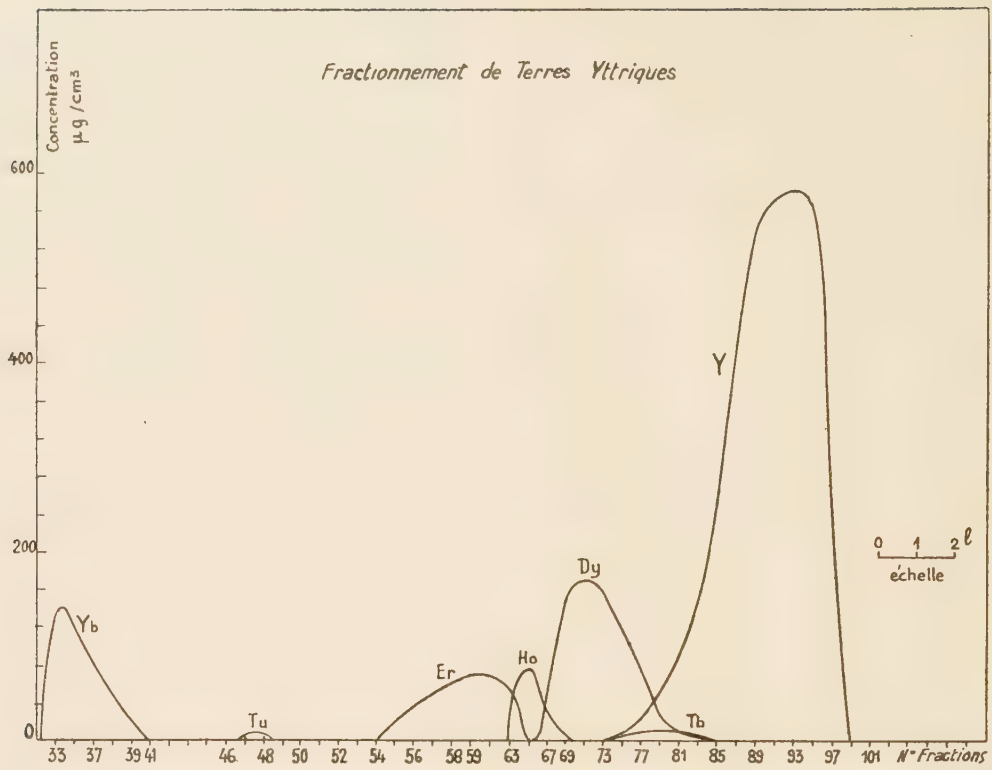


FIG. 55.

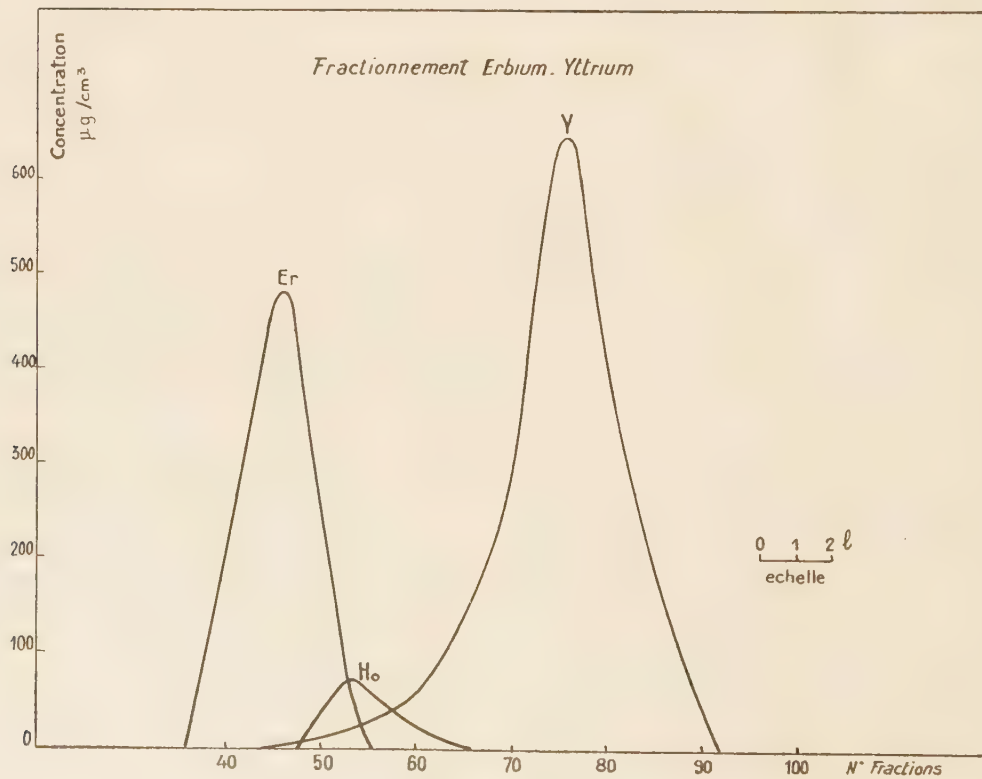


FIG. 56.

L'éluat est recueilli par fraction de 250 cm³. Les oxydes y sont précipités comme aux essais précédents. Les solutions destinées à l'étude spectrale titrent 0,2 pour cent (20 mg dans 10 cm³). Les spectres sont photographiés dans la région visible (plaque Kodak P 1200); le temps de pose est de 4 minutes, la largeur de fente 70 μ . Les résultats qualitatifs sont notés au tableau XXIII. La figure 54 montre les spectres de quelques fractions (n^{os} 43 à 69) de la fin de l'élution de l'erbium et du début de celle de l'yttrium. C'est le lieu de l'élution de l'holmium, principalement présent dans la fraction 53.

TABLEAU XXIII

Examen qualitatif

39	Er - Na - traces : Ca.
40	Er - Na.
41	Er.
43	Er.
44	Er - traces : Y.
45	Er - traces : Y.
46	Er - traces : Y.
48	Er - traces : Y - Ho.
50	Er - traces : Y - Ho.
51	Er - Y - Ho.
53	Ho - Y - Er.
55	Ho - Y - traces : Er.
58	Ho - Y.
61	Y - Ho - Ca.
63	Y - Ho.
64	Y - Ho.
66	Y - traces : Ho.
68	Y.
70	Y.
73	Y.
74	Y.
76	Y.
79	Y.
81	Y.
84	Y.
86	Y.
88	Y.
90	Y.

Dosage des éléments. — Courbes d'élution

Les résultats des dosages de chaque fraction sont notés, en pourcentage d'oxyde, au tableau XXIV, et en concentration par fraction d'éluat, au tableau XXV. Les courbes d'élution correspondantes sont tracées sur la figure 56. On trouve encore des traces importantes de sodium dans les premières fractions 39 et 40. Quant aux éléments rares, l'erbium apparaît pur dans les fractions 33 à 43.

La sensibilité spectrophotométrique permet d'affirmer que les traces possibles des autres éléments

TABLEAU XXIV

Résultats des dosages (pourcentage d'oxyde)

N ^o DES FRACTIONS	Er	Ho	Y
39	72	»	»
40	77	»	»
41	95	»	»
43	95	»	»
44	94	»	»
45	95	»	»
46	93	»	1
48	84	2	3
50	72	12	6
51	64	21	11
53	48	35	12
55	7	62	20
58	»	40	48
61	»	23	62
63	»	6	83
64	»	3	86
66	»	2	90
68	»	»	95
70	»	»	96
73	»	»	97
74	»	»	95
76	»	»	95
79	»	»	94
81	»	»	95
84	»	»	95
86	»	»	95
88	»	»	95
90	»	»	92

firmes que les traces possibles des autres éléments sont inférieures à 0,2 pour cent pour l'yttrium et à 0,5 pour cent pour l'holmium. L'yttrium apparaît pur à partir de la fraction 68 où les traces possibles d'holmium sont inférieures à 0,5 pour cent. Les oxydes des fractions 44 à 67 devront être à nouveau traités sur colonne, dans des conditions analogues pour parfaire au fractionnement définitif; il peut même être avantageux de grouper ces fractions suivant leur composition; ainsi les fractions d'erbium ne contenant que des traces d'holmium et d'yttrium seront traitées sur colonne spéciale, tout comme les fractions riches en yttrium où l'holmium n'est qu'à l'état de traces.

REMARQUE SUR LE CONTROLE
SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES TERRES RARES

On peut tirer quelques conclusions sur la validité de la méthode spectrophotométrique appliquée aux fractionnements des terres rares.

Par sa généralité, la méthode permet d'atteindre,

TABLEAU XXV

N° DES FRACTIONS	1	2	3	4	5	6
	POIDS FRACTIONS g	VOLUMES FRACTIONS cm ³	CONC. $\mu\text{g/cm}^3$	Er	Ho	Y
39	0,08	250	320	230	»	»
40	0,065	250	260	200	»	»
41	0,015	250	60	58	»	»
43	0,035	250	140	133	»	»
44	0,07	250	280	262	»	»
45	0,09	250	360	340	»	»
46	0,13	250	520	483	»	5
48	0,10	250	400	336	8	12
50	0,07	250	280	201	34	17
51	0,055	250	220	140	46	24
53	0,05	250	200	96	70	24
55	0,02	250	80	5,5	50	16
58	0,02	250	80	»	32	38,5
61	0,02	250	80	»	18,5	49,5
63	0,04	250	100	»	6	83
64	0,055	250	220	»	6,5	189
66	0,035	250	140	»	3	126
68	0,06	250	240	»	»	236
70	0,07	250	280	»	»	268
73	0,055	250	220	»	»	223
74	0,10	250	400	»	»	380
76	0,17	250	680	»	»	645
79	0,10	250	400	»	»	376
81	0,06	250	240	»	»	227
84	0,09	250	360	»	»	340
86	0,07	250	280	»	»	265
88	0,02	250	80	»	»	76
90	0,02	250	80	»	»	73

en un même examen, l'ensemble du groupe des terres rares, à l'exception du cérium, et l'analyse générale revêt ici une *simplicité* appréciable. Il est de plus intéressant de pouvoir procéder du même coup à l'examen analytique des cations alcalins et alcalino-terreux, et nous avons pu signaler et évaluer leurs présences parasites, et parfois importantes, dans les précédents contrôles.

Les fractionnements sur colonnes d'échangeurs d'ions ont été opérés sur des produits préalablement enrichis par traitement chimique classique (précipitation basique); le but spectrophotométrique était d'estimer le résultat d'un premier passage sur échangeurs, résultat d'ailleurs difficile à atteindre par les méthodes courantes chimiques et physico-chimiques. Le seul examen des graphiques d'élution résultant de la photométrie des spectres de flamme permet d'apprécier la valeur de ces premiers fractionnements pour dégager ensuite de meilleures conditions d'échanges. Cette méthode ne prétend pas conduire à un fraction-

nement unique qui séparerait tous les oxydes rares. Il sera d'ailleurs souvent plus avantageux d'opérer des fractionnements préliminaires dont les produits d'élution, convenablement groupés, seront à nouveau traités sur colonnes pour être ensuite soumis au contrôle spectrophotométrique.

Le degré de pureté des produits résultant de ces fractionnements est lié à la sensibilité spectrale de chaque élément rare. D'une manière générale, il est possible de déceler les éléments rares jusqu'à 0,5 pour cent d'oxyde. Une plus grande exigence compliquerait considérablement la méthode spectrophotométrique; dans certains cas particuliers, un appareillage mieux adapté permettrait d'améliorer quelque peu la sensibilité, mais la complexité des spectres des terres rares dans la flamme restera le *principal obstacle* à une sensibilité notablement plus élevée. Il se pose alors un problème de micro-dosages, qui pourra souvent être résolu par un examen des *spectres de luminescence*; la méthode de M. Servigne [82 à 85] permet la détection de traces d'oxyde rare souvent inférieures au millionième. Ce contrôle, qui s'adresse aux produits déjà hautement purifiés, peut dès à présent être utilisé pour une analyse plus fine des produits venant en début et en fin d'élution de chaque élément. Quant à la marche des fractionnements, il est simple et rationnel de recourir dans les premières opérations au *test des spectres de flamme*.

La technique relativement simple du contrôle par spectrophotométrie de flamme peut intervenir à tout instant durant une élution, où un prélèvement d'éluat, soumis à l'analyse, révélera l'état du fractionnement, en vue d'une modification éventuelle à apporter aux conditions d'élution. Si une telle analyse peut paraître complexe : séparation des oxydes, redissolution chlorhydrique, photographie du spectre, développement de la plaque, elle peut cependant être faite *en moins d'une heure*, temps relativement court en regard de la durée d'un fractionnement sur colonne. Ce *contrôle expéditif* convenablement mené, devrait rendre d'appréciables services au fractionnement des terres rares sur colonne d'échangeurs d'ions.

AUTRES APPLICATIONS

Les travaux entrepris ces dernières années, au Laboratoire de Recherches Physico-chimiques, ne se sont pas bornés au problème des terres rares;

nous voudrions maintenant montrer rapidement quelques-unes des *possibilités spectrophotométriques* de l'appareillage élaboré. Sans vouloir entrer dans le détail de chacune des applications pratiques réalisées, nous résumerons en quelques lignes les caractères particuliers de plusieurs cas étudiés.

A. — Dosage du manganèse dans les aciers spéciaux

Il s'agit ici d'aciers titrant 0,3 à 2 pour cent de manganèse; ils ont été étudiés spectralement en solution chlorhydrique. Le manganèse est dosé au moyen des trois raies d'émission λ 4 030,7 — 4 033 — 4 034,5 Å. Les étalons sont des solutions synthétiques à teneur constante en fer et à doses croissantes de manganèse (50 à 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$).

Quelques titrages chimiques comparatifs ont établi la validité de la méthode spectrale, puisque les écarts des dosages restaient inférieurs à 1,5 pour cent. Notre procédé conserve donc un avantage de rapidité.

B. — Etude des eaux

La spectrophotométrie de flamme permet une étude fine des éléments alcalins et alcalino-terreux dans les eaux de ville où l'on a pu déceler et doser aisément, outre le sodium, le calcium et le potassium et des éléments plus rares comme le *lithium*, le *strontium*, souvent trouvés à des doses de l'ordre de 0,2 à 1 mg par litre.

C. — Analyse d'eau minérale

Nous citerons ici le cas d'une eau minérale de provenance espagnole, qui, soumise à notre analyse par spectrophotométrie de flamme, a révélé la composition suivante, immédiatement apparente sur plaque photographique.

Sodium.....	31	g par litre
Potassium	0,045	—
Lithium	0,0007	—
Calcium	0,60	—
Strontium	0,015	—

D. — Etude de végétaux

Nous avons eu l'occasion d'étudier des produits divers : blé, maïs, luzerne... Si les dosages de Na et K n'ont jamais présenté de difficultés, celui de Ca pourrait par contre être altéré par l'*interaction du phosphore présent*, interaction que l'on peut en général supprimer, si l'on a soin de

partir de solutions à teneur constante et suffisante en phosphore (voir page 19 : interaction du phosphore sur le calcium).

E. — Etude de nitrates du Chili

Des échantillons de nitrates provenant de *Tocopilla* ont été étudiés par spectrographie de flamme. Nous y avons trouvé notamment *des traces de potassium, de rubidium et de césium* de l'ordre de 0,05 pour cent.

F. — Etude de la pureté de quelques produits chimiques destinés à l'analyse

Les impuretés recherchées sont encore les alcalins et alcalino-terreux. Nous avons pu déceler, par exemple, des traces de lithium : 0,05 pour cent dans des sels de sodium et de potassium; des traces de potassium, de lithium et de rubidium (0,05 pour cent) dans du chlorure de césium...

G. — Etudes de substances salines diverses

Une importante étude a été faite au Laboratoire de Recherches Physico-chimiques, sur des substances salines, provenant d'*Afrique Occidentale Française*, utilisées dans l'alimentation de ces pays. Les analyses portaient sur des *sels marins* déjà raffinés, sur des *sables*, sur des *terres salines*, sur des *argiles*.... C'est donc à une multiplicité de dosages que s'attaquait la spectrophotométrie de flamme.

Des chlorures de sodium raffinés ont révélé la présence de *calcium* variant de 0 à 1 pour cent; de *lithium* de 0 à 0,1 pour cent...

La composition des vases, argiles et autres substances salines est apparue très variable :

Sodium	de 10 à 50	pour cent
Potassium	de 0,1 à 6	—
Lithium	de 0 à 0,02	—
Rubidium	de 0 à 0,03	—
Calcium	de 0,1 à 12	—
Strontium	de 0 à 1	—
Baryum	de 0 à 0,5	—

Ce sont environ deux cents échantillons qui ont ainsi été analysés. On trouvera ailleurs les résultats complets de cette étude.

Nous n'allongerons pas plus cette énumération des possibilités d'un appareillage, que nous avons voulu aussi simple que possible, puisqu'il résulte de modestes moyens de laboratoire. Si ce montage

nous a permis l'utilisation, à des fins pratiques, des propriétés mal connues des spectres de flamme des terres rares, il reste un appareil destiné à de multiples usages chimiques classiques.

* *

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Recherches Physico-chimiques de l'Institut National Agronomique, sous la direction de M. le Professeur M. SERVIGNE à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour les conseils qu'il n'a cessé

de me prodiguer et pour l'aide qu'il m'a fournie en mettant à ma disposition des moyens matériels efficaces.

Je remercie également le personnel du Laboratoire pour l'aide précieuse qu'il a bien voulu m'apporter. J'ai ainsi bénéficié pour ces recherches de la subvention que l'Institut National de la Recherche Agronomique accorde au Laboratoire de M. SERVIGNE.

Mes remerciements iront aussi à M. F. TROMBE et à son laboratoire du Centre National de la Recherche Scientifique pour la collaboration qu'il m'a apportée dans ces recherches sur les éléments des terres rares.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BUNSEN (R.). — *Méthodes gazométriques*, Paris, 1858.
- [2] GOUY (A.). — *Ann. Chim. phys.* (5), **18**, 5, 1879.
- [3] LUNDEGARDH (H.). — *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente* Jena, 1934.
- [4] RAMAGE (H.). — *Nature*, **123**, 601, 1929.
- [5] GILBERT (P. T.), HAWES (R. C.), BECKMAN (A. G.). — *Anal. Chem.* (22), **6**, 17, 1950.
- [6] MITCHELL (R. L.). — *The spectrographic analysis of soils, plants and related materials*, 1948.
- [7] MITCHELL (R. L.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, **60**, 95, 1941.
- [8] WATTEVILLE (G. DE). — *Spectres de flamme*, thèse, Paris, 1905.
- [9] TERRIEN (J.). — *Mes. et Cont. Ind.*, **139**, 411, 1948.
- [10] TERRIEN (J.). — *Mes. et Cont. Ind.*, mars à juillet, 1948.
- [11] GILLOD (J.). — *Mes. et Cont. Ind.*, février-mars-mai, 1944.
- [12] LAFFINEUR et PETEL. — *Les tubes électromètres Mazda*, Compagnie des Lampes, Paris, 1950.
- [13] PARKS (T. D.), JOHNSON (H. O.), LYKKER (L.). — *Anal. Chem.*, (20), **9**, 822, 1948.
- [14] HASLER (A.). — *Beitrag zur Kenntnis der quantitativen Flammen Spektroskopie*. Buchdruckerei Keller et Hoffmann, Brugg., 1940.
- [15] ELLIOTT (F. H.). — *Can. J. Technol.*, **29**, 111, 1951.
- [16] SOBOLEV (N.), MEZHERICHER (E. M.) et RODIN (G. M.). — *Izvest. Akad. Navk. Ser. Fiz.*, **14**, 737, 1950.
- [17] GOUY (A.). — *C. R. Acad. Sc. Paris*, **85**, 70, 1877.
- [18] MITCHELL (R. L.) et ROBERTSON (I. M.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 269, 1936.
- [19] MITCHELL (R. L.). — *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 267, 1936.
- [20] GRIGOROVICI (R.) et MAVRODINEANU (R.). — *Bull. Soc. Roum. Phys.*, **45**, n° 82, 33, 1944.
- [21] RIEHM (H.). — *Z. Anal. Chem.*, **249**, 1945.
- [22] BARNES (R. B.), RICHARDSON (D.), BERRY (J. W.) et HOOD (R. L.). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 605, 1945.
- [23] RIVKINA (M. A.) et RUSANOV (A. K.). — *Izvest. Akad. Nav. S.S.S.R., Ser. Fiz.*, **12**, 467, 1948.
- [24] PERKIN-ELMER. CORP. — *Instruction Manual, Flame Photometer Model 18*, 1945, et *Model 52 A*, 1948.
- [25] BECKMAN. — *Bull. 167 C* et *Bull. 193 D, National Technical Laboratories South Pasadena, Calif.*, 1948.
- [26] SCHRENK (W. G.) et SMITH (F. M.). — *Anal. Chem.* (22), **8**, 1023, 1950.
- [27] WEST (W.), FOLSE (P.), MONTGOMERY (D.). — *Anal. Chem.* (22), **5**, 667, 1950.
- [28] HOLSTEAD (W. J.) et CHAITKEN (B.). — *Public Roads*. (26), n° 5, 104, 1950.
- [29] MOSHER (P.), BIRD (E.), BAILEY (A. J.). — *Anal. Chem.* (22), **5**, 715, 1950.
- [30] BIFFEN (F. M.). — *Anal. Chem.* (22), **8**, 1 014, 1950.
- [31] BIFFEN (F. M.). — *Anal. Chem.* (22), **2**, 369, 1950.
- [32] LUNDEGARDH (H.). — *Geol. Fören i Stockholm Förk.*, **72**, 151, 1950.
- [33] BLACK (I. A.) et SMITH (E.). — *J. Sc. Ford. Agr.*, **1**, 201, 1950.
- [34] BILLS (C.), MC. DONALD (F. G.), NIEDERMOIER (N.) et SCHWARTZ (M. C.). — *Anal. Chem.* (21), **9**, 1 076, 1949.
- [35] DUNKER (E.) et PASSOW (H.). — *Biochem. Z.* **321**, 152, 1950.
- [36] TIMMA (D. L.). — *Anal. Chem.* (22), **3**, 507, 1950.
- [37] BASTIAN (R.), WEBERLING (R.) et PALILLA (F.). — *Anal. Chem.* (22), **1**, 160, 1950.
- [38] MONVOISIN (J.) et MAVRODINEANU (R.). — *Spectrochim. Acta*, **4**, 152, 1950.
- [39] MONVOISIN (J.) et MAVRODINEANU (R.). — *Spectrochim. Acta*, **4**, 396, 1951.

- [39] SEVERINGHAUS (J. W.), FERREBEE (J. W.). — *J. Biol. Chem.*, **187**, 621, 1950.
- [40] ROBINSON (A. R.), NEWMAN (R. J.) et SHOEB (R. J.). — *Anal. Chem.* (22), **8**, 1 026, 1950.
- [41] BREWSTER (D. A.) et CLAUSEN (C. J.). — *Iron Age*, **166**, n° 18, 88, 1950.
- [42] CONRAD (A. L.) et JOHNSON (N. C.). — *Anal. Chem.* (22), **12**, 1 530, 1950.
- [43] MEGGERS (N. F.) et WHEELER (J. A.). — *Bur. Stand. J. Res.*, **6**, 239, 1931.
- [44] GATTERER (A.). — *Ric. Spettroscop.*, **1**, 153, 1942.
- [45] PICCARDI (G.). — *Gaz. Chim. Ital.*, **63**, 127, 1933.
- [46] JOHNSON (L. W.) et JOHNSON (J. A.). — *Proc. Roy. Soc.*, **133**, 207, 1931.
- [47] JEVONS (W.). — *Proc. Phys. Soc.*, **41**, 520, 1929.
- [48] JENKINS (F. A.) et HARVEY (A.). — *Phys. Rev.*, **39**, 922, 1931.
- [49] WATSON (W. W.). — *Phys. Rev.*, **53**, 678, 1938.
- [50] GATTERER (A.), JUNKES (J.) et FRODL (V.). — *Spektren der Seltenen Erden*. Vatican City, 1945.
- [51] WATSON (W. W.). — *Phys. Rev.*, **53**, 639, 1938.
- [52] PICCARDI (G.). — *Rend. Accad. Lincei*, **23**, 358, 1936.
- [53] PICCARDI (G.). — *Rend. Accad. Lincei*, **21**, 584, 1935.
- [54] ERÉMIN (E. N.), BOGOMOLOV (K. S.), KOBOSSEW (N. I.) et WASSILJEW (S. S.). — *J. Phys. Chem. U.R.S.S.*, **11**, 33, 1937.
- [55] PICCARDI (G.). — *Rend. Accad. Linc.*, **21**, 589, 1935.
- [56] PICCARDI (G.). — *Atti. Accad. Lincei. Rend.* (25), **86** et **730**, 1937.
- [57] PICCARDI (G.). — *Gazz. Chim. Ital.*, **63**, 887, 1933.
- [58] PICCARDI (G.). — *Spectrochim. Acta.*, **1**, 533, 1942.
- [59] GATTERER (A.). — *Ric. Spettroscop.*, **1**, 139, 1942.
- [60] GATTERER (A.), PICCARDI (G.) et VINCENTI (F.). — *Ric. Spettroscop.*, **1**, 153, 1942.
- [61] WATSON (W. W.) et MEGGERS (W. F.). — *J. Res. Bur. Stand.*, **20**, 125, 1938.
- [62] BAUMAN (W. C.) et EICHORN (J. E.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 830, 1947.
- [63] BOYD (G. E.), SCHUBERT (J.) et ADAMSON (A. W.). — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 818, 1947.
- [64] KETELLE (B. H.) et BOYD (G. E.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 800, 1947.
- [65] TOMPKINS (E. R.), KHYM (J. X.) et COHN (W. E.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 769, 1947.
- [66] SPEDDING (F. H.), VOIGT (A. F.), GLADROW (E. M.), SLEIGHT (N. R.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 777, 1947.
- [67] HARRIS (D. H.) et TOMPKINS (E. R.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 792, 1947.
- [68] SPEDDING (F. H.), VOIGT (A. F.), GLADROW (E. M.), SLEIGHT (N. R.), POWELL (J. E.), BUTLER (T. A.), EIGARD (P.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 787, 1947.
- [69] SPEDDING (F. H.), FULMER (E. I.), BUTLER (T. A.), GLADROW (E. M.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 812, 1947.
- [70] MARINSKY (J. A.), GLENDENIN (L. E.) et CORYELL (C. D.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2 781, 1947.
- [71] YANG JENG TSANG. — *Bull. Soc. Chim.*, 546, 1949.
- [72] YANG JENG TSANG. — *Analy. Chim. Acta.*, **4**, 59, 1950.
- [73] SPEDDING (F. H.). — *Dis. Faraday Soc.*, **7**, 214, 1949.
- [74] HIGGINS (G. H.) et STREET (K.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5 321, 1950.
- [75] GLADROW (E. M.). — *Iowa State Coll. J. Sc.*, **25**, 224, 1950.
- [76] SPEDDING (F. H.), FULMER (E. I.), BUTLER (T. A.) et POWELL (J. E.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2 349, 1950.
- [77] SPEDDING (F. H.). — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4 850, 1951.
- [78] BOCK (R.). — *Gewandte Chem.*, août, 375, 1950.
- [79] WEIL (H.). — *Can. Chem. Process. Ind.*, **33**, 1 036, 1949.
- [80] QUILL (L. L.). — *Record. Chem. Progress.*, **11**, 151, 1950.
- [81] TOMPKINS (E. R.). — *Anal. Chem* (22), **11**, 1 352, 1950.
- [82] SERVIGNE (M.). — *C. R. Acad. Sc. Paris*, **204**, 863, 1937.
- [83] SERVIGNE (M.). — *C. R. Acad. Sc. Paris*, **207**, 905, 1938.
- [84] SERVIGNE (M.). — *C. R. Acad. Sc. Paris*, **209**, 210, 1939.
- [85] SERVIGNE (M.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5), **7**, 121, 1940.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SPECTROGRAPHIE DES RAYONS X APPLICATION A L'ANALYSE QUANTITATIVE DES TERRES RARES

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Novembre 1952

Le doyen de la Faculté des Sciences

A. CHATELET

Vu et Permis d'imprimer :

Le recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

